ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 MAI 1925.

PRÉSIDENCE DE M. E.-L. BOUVIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Après le dépouillement de la Correspondance M. le **Président** s'exprime en ces termes :

Les deuils se succèdent dans notre Académie et rendent par trop douloureuse l'éphémère fonction que j'ai l'honneur de remplir : il y a un mois à peine, je déplorais avec vous la mort de M. Rabut, et aujourd'hui, c'est de M. **Albin Haller** qu'il me faut vous parler. Notre éminent confrère est mort il y a quelques jours, vite emporté par des complications grippales survenues en suite d'un accident de laboratoire; il succombe sur la brèche et c'est comme cela sans doute qu'il eût voulu mourir. Alsacien de naissance, il possédait toutes les qualités profondes des fils de l'Alsace et fut brave comme les plus vaillants d'entre eux; blessé au début de la bataille scientifique où il perdit presque un œil, il se donna tout entier dans cette lutte et, victorieux, méritait d'y succomber sans avoir jamais faibli.

Son existence, du reste, c'est une lutte joyeuse qui, des origines les plus modestes, le conduit aux plus hauts sommets. Quelle ascension fut la sienne! le simple élève de l'école primaire qui apprenait le métier d'ébéniste dans la maison paternelle disparaît au comble des honneurs scientifiques, et Dieu sait combien sont nombreuses et dures les étapes intermédiaires!

Après avoir fait la guerre de 1870 et opté pour la France, Albin Haller devient aide-préparateur à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy; il est agrégé de cette école en 1879, professeur de Chimie à la Faculté des Sciences dans la même ville en 1885, et passe au même titre à la Sorbonne en 1899; il est reçu à bras ouverts dans notre Compagnie l'année

suivante. En dehors de l'enseignement, il occupe une place de plus en plus prééminente dans le domaine des Sciences chimiques pures et appliquées; on se le dispute dans les conseils et, pendant la guerre, on le maintient à la présidence du Comité des poudres, ce qui était presque remettre entre ses mains le sort de la Patrie. Toujours il est égal à ses fonctions, toujours simple et modeste parmi les honneurs qu'il reçoit et qu'amplement il mérite. Le fils du petit patron de Felleringen s'en va grand officier de la Légion d'honneur et entouré de la vénération générale; pouvait-il honorer davantage la mémoire de ceux qu'il aima, de ses parents et des pharmaciens éclairés qui lui ouvrirent la carrière?

La carrière de l'éminent chimiste est celle d'un apôtre, Albin Haller sut répandre et communiquer à autrui l'ardeur qui l'animait, alliant le goût passionné de la recherche pure aux puissances morales de l'organisateur, toujours servi par un talent hors de pair et la ténacité alsacienne.

Dans la recherche pure, il s'attache au problème difficile du camphre et sait en faire surgir tout un monde nouveau de composés chimiques. Au nombre de ceux-ci, les composés cyanés lui donnent une moisson particulièrement riche, et cela le conduit à l'étude des composés cyanés des séries grasse et aromatique d'où il tire deux groupes d'acides aberrants et, en collaboration avec des élèves ou des amis, la synthèse de divers corps, notamment, après Grimaux, une synthèse de l'acide citrique tenue par Schutzenberger pour une œuvre magistrale.

Dans le domaine de l'organisation il rêve d'associer la science à l'industrie afin de rénover cette dernière qui, chez nous, se meurt d'isolement à l'avantage de l'Allemagne. Ce fut là son idée de chevet, qu'il eut dès ses premières recherches lorsqu'il étudiait en vain les dérivées de l'anthracène pour y découvrir l'alizarine, et qui le guida plus tard dans ses travaux sur les matières colorantes et sur la série des parfums. Il voulut réaliser cette idée et la faire entrer dans la pratique en donnant à l'industrie des chimistes habiles et judicieusement instruits; de là une suite d'ardentes campagnes en faveur de sa création maîtresse, l'Institut chimique de Nancy, qui a servi de modèle aux instituts similaires éclos depuis en nombre auprès des Facultés de province; de là aussi cette impulsion qu'il a donnée à l'École municipale de Physique et de Chimie où il fut nommé directeur en 1905. Il a suscité un mouvement qui se développe de plus en plus et qui de plus en plus rendra des services à l'industrie, à la nation et à la science.

M. Haller disparaît, mais ses travaux et son œuvre organisatrice subsistent. Il pouvait et il a dû s'endormir en paix. Je l'ai contemplé sur son lit

de mort, ses traits étaient calmes et reposés, presque souriants, ceux d'un homme qui s'en va conscient d'avoir bien rempli sa tâche. Les Alsaciens sont doublement Français; par sa vie, par son cœur, Haller est au premier rang parmi les plus nobles fils de l'Alsace.

J'adresse à sa veuve et à ses enfants, les condoléances de l'Académie.

Je lève la séance publique en signe de deuil.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur quelques équations aux dérivées partielles de la théorie de la déformation des surfaces.* Note de M. **E. Goursat**.

1. On doit à M. Weingarten une élégante méthode qui ramène la détermination des surfaces admettant un élément linéaire donné à l'intégration d'une équation aux dérivées partielles du second ordre d'une forme particulièrement simple. Cette transformation exige que l'on connaisse une solution particulière du problème. Dans un Mémoire ultérieur, couronné par l'Académie des Sciences en 1894, Weingarten a fait connaître une transformation plus générale; en partant d'une famille quelconque de courbes, déterminée uniquement par l'élément linéaire donné, on peut, au moyen de quadratures, former une équation aux dérivées partielles du second ordre dont l'intégration permettrait d'obtenir, par de simples quadratures, toutes les surfaces admettant l'élément linéaire donné. Les démonstrations de J. Weingarten ont été ensuite simplifiées par M. G. Darboux, qui en a donné une interprétation géométrique élégante. Ces transformations du problème paraissent au premier abord très générales, puisqu'elles dépendent d'une fonction arbitraire. Je me propose de montrer que *toutes les équations aux dérivées partielles que l'on obtient ainsi peuvent se ramener à une seule par des transformations de contact.* Je me servirai pour cela de l'interprétation géométrique de G. Darboux, en la complétant sur certains points [1].

---

[1] J. Weingarten, *Sur la théorie des surfaces applicables sur une surface donnée* (*Comptes rendus*, 112, 1891, p. 607 et 706); *Sur la déformation des surfaces* (*Acta mathematica*, 20, 1896, p. 159). — E. Goursat, *Sur un théorème de M. Weingarten et sur la théorie des surfaces applicables* (*Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, 1re série, 5, 1891, p. 1). — G. Darboux, *Leçons sur la théorie générale des surfaces*, 4, Livre VIII, Chap. XIII et XIV. — L. Bianchi, *Lezioni di Geometria differenziale* (2, Chap. XIX et XX). — A.-V. Bäcklund, *Ein Satz von Weingarten über auf einander abwickelbare Flächen* (*Lunds Universitëts Arsskrift*, Bd 14, 1918, p. 1-53).

2. Soit S une surface admettant un élément linéaire donné

$$ds^2 = E\,du^2 + 2F\,du\,dv + G\,dv^2; \tag{1}$$

les coordonnées rectangulaires x, y, z du point $m(u, v)$ de cette surface sont des fonctions des deux paramètres u, v, qui satisfont aux relations classiques

$$S\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)^2 = E, \qquad S\,\frac{\partial x}{\partial u}\,\frac{\partial x}{\partial v} = F, \qquad S\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)^2 = G. \tag{2}$$

Considérons une congruence de droites tangentes à cette surface. Nous déterminerons la position de la droite de la congruence qui est tangente au point m de la surface par les angles qu'elle fait avec les courbes coordonnées (u) et (v) passant par ce point, ou, ce qui revient au même, nous représenterons les paramètres directeurs de la droite Δ tangente à S au point m de coordonnées (u, v) par

$$a\,\frac{\partial x}{\partial u} + b\,\frac{\partial x}{\partial v}, \qquad a\,\frac{\partial y}{\partial u} + b\,\frac{\partial y}{\partial v}, \qquad a\,\frac{\partial z}{\partial u} + b\,\frac{\partial z}{\partial v},$$

a et b étant des fonctions connues de u et de v. Les arêtes de rebroussement des développables de la congruence situées sur S s'obtiendraient par l'intégration d'une équation différentielle du premier ordre, mais il n'est pas nécessaire de les connaître pour la suite.

A un point m de S faisons correspondre un point M, obtenu en menant par l'origine une droite OM parallèle à la droite Δ de la congruence qui est tangente en m à S et portant sur cette droite une longueur $\rho = \mathrm{OM}$, fonction des paramètres u, v. On peut déterminer, d'une infinité de manières, cette fonction ρ de telle sorte que *la normale à la surface Σ lieu du point* M *soit parallèle au plan tangent en m à* S. En effet, les coordonnées du point M sont de la forme

$$X = \lambda\left(a\,\frac{\partial x}{\partial u} + b\,\frac{\partial x}{\partial v}\right), \qquad Y = \lambda\left(a\,\frac{\partial y}{\partial u} + b\,\frac{\partial y}{\partial v}\right), \qquad Z = \lambda\left(a\,\frac{\partial z}{\partial u} + b\,\frac{\partial z}{\partial v}\right), \tag{3}$$

tandis que les paramètres directeurs A, B, C de la normale à Σ doivent être de la forme

$$A = l\,\frac{\partial x}{\partial u} + m\,\frac{\partial x}{\partial v}, \qquad B = l\,\frac{\partial y}{\partial u} + m\,\frac{\partial y}{\partial v}, \qquad C = l\,\frac{\partial z}{\partial u} + m\,\frac{\partial z}{\partial v},$$

λ, l, m étant des fonctions inconnues de u et de v. La condition d'orthogonalité

$$A\,dX + B\,dY + C\,dZ = 0$$

se dédouble en deux conditions distinctes linéaires et homogènes en l, m. L'élimination du rapport $\frac{l}{m}$ conduit à une équation linéaire aux dérivées partielles du premier ordre en λ, que l'on peut écrire

$$(4) \qquad L\frac{\partial\rho}{\partial u} + M\frac{\partial\rho}{\partial v} = 0,$$

ρ ayant la même signification que plus haut, les coefficients L et M, dont l'expression est assez compliquée dans le cas général, ne dépendent que des fonctions a, b, E, F, G et de leurs dérivées partielles. Par exemple, si la congruence est formée par les droites tangentes aux courbes $u =$ const., on peut prendre $a = 0$, $b = 1$, et l'équation (4) devient

$$(4)' \qquad \frac{\partial\rho}{\partial u}\left[2G\frac{\partial F}{\partial v} - G\frac{\partial G}{\partial u} - F\frac{\partial G}{\partial v}\right] - \frac{\partial\rho}{\partial v}\left[G\frac{\partial E}{\partial v} - F\frac{\partial G}{\partial u}\right] = 0.$$

L'intégration de l'équation (4) se ramène à celle de l'équation différentielle

$$M\,du - L\,dv = 0,$$

dont les courbes intégrales (K) sont les lignes de striction situées sur S des surfaces réglées de la congruence [1]. La construction des surfaces Σ peut donc s'énoncer ainsi :

Par l'origine O *on mène une droite parallèle à la droite* Δ *de la congruence qui est tangente en* m *à la surface* S, *et l'on porte sur cette droite une longueur* OM *qui reste constante lorsque le point* m *décrit une courbe* (K), *et qui varie suivant une loi arbitraire quand on passe d'une courbe* (K) *à une autre.*

Les courbes (K) correspondent aux courbes de Σ situées sur des sphères concentriques à l'origine, ce qui conduit immédiatement à la propriété géométrique que nous venons de rappeler. Quand on se donne la congruence, la détermination des lignes de striction (K) exige l'intégration d'une équation différentielle du premier ordre. Mais inversement, si l'on se donne *a priori* les courbes (K), on peut obtenir *par des quadratures* les congruences correspondantes, et cette propriété joue un rôle essentiel dans la théorie de Weingarten. La démonstration donnée par G. Darboux se déduit facilement des propriétés géométriques de ces courbes (K).

3. Soient λ, l, m un système de solutions des équations précédentes. Les coefficients angulaires P, Q du plan tangent à la surface Σ sont donnés par

---

[1] G. Darboux, *loc. cit.*, p. 345.

les relations

$$\text{(5)}\qquad \frac{\mathrm{P}}{l\dfrac{\partial x}{\partial u}+m\dfrac{\partial x}{\partial v}}=\frac{\mathrm{Q}}{l\dfrac{\partial y}{\partial u}+m\dfrac{\partial y}{\partial y}}=\frac{-1}{l\dfrac{\partial z}{\partial u}+m\dfrac{\partial z}{\partial v}}=\mu,$$

et l'on voit aisément, par des combinaisons immédiates, que la valeur commune μ des rapports précédents est égale à

$$\text{(6)}\qquad \mu=\frac{\mathrm{PX}+\mathrm{QY}-\mathrm{Z}}{\lambda[al\mathrm{E}+(bl+am)\mathrm{F}+bm\mathrm{G}]}=\frac{\sqrt{\mathrm{P}^2+\mathrm{Q}^2+1}}{\sqrt{\mathrm{E}l^2+2\mathrm{F}lm+\mathrm{G}m^2}}.$$

Des relations (3), (5), (6) on peut déduire un système de *quatre* relations où ne figurent que X, Y, Z, P, Q, u, v, $\dfrac{\partial z}{\partial u}$, $\dfrac{\partial z}{\partial v}$:

$$\text{(7)}\qquad \left\{\begin{array}{l}
\mathrm{X}^2+\mathrm{Y}^2+\mathrm{Z}^2=\lambda^2(\mathrm{E}a^2+2\mathrm{F}ab+\mathrm{G}b^2),\\[2mm]
\dfrac{\mathrm{PX}+\mathrm{QY}-\mathrm{Z}}{\sqrt{\mathrm{P}^2+\mathrm{Q}^2+1}}=\dfrac{\lambda[al\mathrm{E}+(bl+am)\mathrm{F}+bm\mathrm{G}]}{\sqrt{\mathrm{E}l^2+2\mathrm{F}lm+\mathrm{G}m^2}},\\[2mm]
l\dfrac{\partial z}{\partial u}+m\dfrac{\partial z}{\partial v}+\dfrac{\sqrt{\mathrm{E}l^2+2\mathrm{F}lm+\mathrm{G}m^2}}{\sqrt{\mathrm{P}^2+\mathrm{Q}^2+1}}=0,\\[2mm]
a\dfrac{\partial z}{\partial u}+b\dfrac{\partial z}{\partial v}=\dfrac{\mathrm{Z}}{\lambda}.
\end{array}\right.$$

L'intégration de ce système constitue un *problème de Bäcklund*, que l'on peut remplacer par l'intégration d'un système de deux équations de Pfaff à six variables ([1]). Supposons, par exemple, qu'on ait tiré des deux premières relations (7), u et v en fonction de X, Y, Z, P, Q; les deux dernières permettront d'exprimer $\dfrac{\partial z}{\partial u}$, $\dfrac{\partial z}{\partial v}$ au moyen des mêmes quantités, et l'on peut remplacer le système (7) par le système des deux équations de Pfaff

$$\text{(8)}\qquad \left\{\begin{array}{l}
d\mathrm{Z}=\mathrm{P}\,d\mathrm{X}+\mathrm{Q}\,d\mathrm{Y},\\[2mm]
dz=\dfrac{\partial z}{\partial u}du+\dfrac{\partial z}{\partial v}dv
\end{array}\right.$$

où figurent six variables X, Y, Z, P, Q, z. La condition d'intégrabilité de la seconde des équations (8) conduit évidemment à une équation de Monge-Ampère à laquelle doit satisfaire Z, considérée comme fonction des deux variables indépendantes X et Y. Cette équation E est une *résolvante de*

([1]) Voir mon Mémoire *Sur le problème de Bäcklund et les systèmes de deux équations de Pfaff* (*Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, 3e série, 10, 1918, p. 65).

seconde espèce pour le système de Bäcklund (7). L'équation classique e à laquelle satisfait z considérée comme fonction des variables u, v est une autre résolvante de seconde espèce du même système et l'on passe de l'une de ces équations à l'autre par une transformation de Bäcklund B_3.

Pour obtenir l'équation de Weingarten elle-même, supposons que les courbes (K) de la congruence considérée soient les courbes (v). Alors ρ est une fonction de v, et l'on peut évidemment supposer $\rho = v$. Pour déduire l'équation de Weingarten de E, il suffira de prendre $v = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$ pour inconnue, et de prendre pour variables indépendantes deux paramètres fixant la direction de OM, par exemple

$$u' = \frac{x}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}, \qquad v' = \frac{y}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}.$$

4. Je me propose maintenant de montrer que deux équations (E), (E′) obtenues en partant de deux congruences de droites distinctes peuvent se ramener l'une à l'autre par une transformation de contact. Pour simplifier les formules, je supposerai qu'on a pris pour courbes coordonnées (u) et (v) les arêtes de rebroussement des développables des deux congruences situées sur S. Les formules qui donnent les coordonnées d'un point de Σ deviennent

$$\text{(11)} \qquad X = \lambda \frac{\partial x}{\partial v}, \qquad Y = \lambda \frac{\partial y}{\partial v}, \qquad Z = \lambda \frac{\partial z}{\partial v}$$

tandis que les paramètres directeurs de la normale à Σ sont

$$A = \frac{\partial x}{\partial u} + \alpha \frac{\partial x}{\partial v}, \qquad B = \frac{\partial y}{\partial u} + \alpha \frac{\partial y}{\partial v}, \qquad C = \frac{\partial z}{\partial u} + \alpha \frac{\partial z}{\partial v}.$$

La condition d'orthogonalité donne ici les deux relations

$$\text{(12)} \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \lambda}{\partial u}(F + \alpha G) + \dfrac{\lambda}{2}\left(\dfrac{\partial E}{\partial v} + \alpha \dfrac{\partial G}{\partial u}\right) = 0, \\ \dfrac{\partial \lambda}{\partial v}(F + \alpha G) + \lambda\left(\dfrac{\partial E}{\partial v} - \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial G}{\partial u} + \dfrac{\alpha}{2}\dfrac{\partial G}{\partial v}\right) = 0 \end{cases}$$

et l'élimination de α conduirait à l'équation (4), pour déterminer $\rho = \lambda\sqrt{G}$. Les valeurs de P et de Q sont ensuite données par les relations

$$\text{(13)} \qquad \frac{P}{\dfrac{\partial x}{\partial u} + \alpha \dfrac{\partial x}{\partial v}} = \frac{Q}{\dfrac{\partial y}{\partial u} + \alpha \dfrac{\partial y}{\partial v}} = \frac{-1}{\dfrac{\partial z}{\partial u} + \alpha \dfrac{\partial z}{\partial v}} = \mu.$$

Posons pour abréger

$$\varepsilon_1 = \frac{\partial x}{\partial u}, \qquad \varepsilon_2 = \frac{\partial y}{\partial u}, \qquad \varepsilon_3 = \frac{\partial z}{\partial u}, \qquad \eta_1 = \frac{\partial x}{\partial v}, \qquad \eta_2 = \frac{\partial y}{\partial v}, \qquad \eta_3 = \frac{\partial z}{\partial v};$$

les formules (11) et (13) permettent d'exprimer X, Y, Z, P, Q au moyen de u, v et des six variables ε_i, η_i liées par les trois relations

$$\Sigma \varepsilon_i^2 = \mathrm{E}, \qquad \Sigma \varepsilon_i \eta_i = \mathrm{F}, \qquad \Sigma \eta_i^2 = \mathrm{G}.$$

Nous pouvons imaginer, pour plus de symétrie, que de ces trois relations on ait tiré les expressions de ε_i, η_i au moyen de u, v et de trois autres paramètres indépendants θ_1, θ_2, θ_3. Les formules (11) et (13) donnent alors pour X, Y, Z, P, Q des fonctions des cinq variables indépendantes u, v, θ_1, θ_2, θ_3.

Des formules (13), on tire

$$\mathrm{P}\,d\mathrm{X} + \mathrm{Q}\,d\mathrm{Y} - d\mathrm{Z} = \mu \sum_{i=1}^{3} (\varepsilon_i + \alpha \eta_i)\, d(\lambda \eta_i);$$

en tenant compte des relations (12), il reste

$$\mathrm{P}\,d\mathrm{X} + \mathrm{Q}\,d\mathrm{Y} - d\mathrm{Z} = \mu\lambda \sum_{i=1}^{3} (\varepsilon_i + \alpha \eta_i)\, \mathrm{D}(\eta_i)$$

en posant

$$\mathrm{D}(\quad) = \frac{\partial}{\partial \theta_1} d\theta_1 + \frac{\partial}{\partial \theta_2} d\theta_2 + \frac{\partial}{\partial \theta_3} d\theta_3.$$

La somme $\Sigma \eta_i \mathrm{D}(\eta_i)$ est nulle puisque $\Sigma \eta_i^2 = \mathrm{G}$ ne dépend pas des θ_i. On a donc finalement

$$\mathrm{P}\,d\mathrm{X} + \mathrm{Q}\,d\mathrm{Y} - d\mathrm{Z} = \lambda\mu \Sigma \varepsilon_i \mathrm{D}(\eta_i).$$

En considérant de même une surface Σ' déduite de la congruence formée par les droites tangentes aux courbes (v), ce qui revient à échanger les rôles des deux familles de courbes (u) et (v), on a, avec des notations analogues,

$$\mathrm{P}'\,d\mathrm{X}' + \mathrm{Q}'\,d\mathrm{Y}' - d\mathrm{Z}' = \lambda' \mu' \sum_i \eta_i \mathrm{D}(\varepsilon_i).$$

Mais la somme $\Sigma \varepsilon_i \eta_i = \mathrm{F}$ étant indépendante des θ_i, on a

$$\Sigma \eta_i \mathrm{D}(\varepsilon_i) + \Sigma \varepsilon_i \mathrm{D}(\eta_i) = 0,$$

et, par suite,

$$\lambda\mu(P' dX' + Q' dY' - dZ') + \lambda'\mu'(P dX + Q dY - dZ) = 0,$$

ce qui montre bien que l'on passe de l'équation aux dérivées partielles des surfaces Σ à l'équation aux dérivées partielles des surfaces Σ' par une transformation de contact.

En résumé, tous les systèmes de Bäcklund (7) que l'on peut déduire d'un élément linéaire se réduisent les uns aux autres par un changement des paramètres (u, v), combiné avec une transformation de contact, effectuée sur l'élément (X, Y, Z, P, Q). Les travaux de J. Weingarten ont fait connaître une résolvante de seconde espèce de ce système, mais il admet en outre deux *résolvantes de première espèce*, qui feront l'objet d'un autre travail.

ASTRONOMIE. — *Sur les équations, d'origines diverses, qui peuvent affecter les* Corrections de pendule *employées au* Bureau International de l'Heure (B. I. H.) *pendant les cinq années* 1920,0-1925,0. Note (¹) de M. G. **Bigourdan**.

L'organisation actuelle du B. I. H. date du 1er janvier 1920, et les corrections de pendule C_p, utilisées depuis lors, ont toutes été obtenues à l'Observatoire de Paris; elles ont été données une à une dans certaines publications de ce Bureau.

Ces C_p doivent être influencées par les diverses causes d'erreurs habituelles, d'origine physiologique, instrumentale, topographique, etc.; je voudrais essayer, par une discussion d'ensemble portant ainsi sur cinq années entières et consécutives, de dégager l'influence de quelques-unes de ces causes.

Les observateurs, les instruments qu'ils ont utilisés et les points d'installation (I, II, III, IV) de ces instruments, sont respectivement au nombre de 11, 7 et 4. Voici les abréviations employées pour les désigner :

Observateurs.

Abréviations.	Observateurs.	Abréviations.	Observateurs.	Abréviations.	Observateurs.
Br....	M. Brisse	**F**....	M. Fatou	**M**....	M. Maneng
C.....	M. J. Chatelu	**H**....	Mme Hervé	**S**.....	M. Simonin
Ch....	Mme E. Chandon	**L**....	M. Lambert	**V**.....	M. Viennet
D.....	M. Derivière	**Le**...	M. l'abbé Lejai		

(¹) Séance du 27 avril 1925.

Tous les instruments, à l'exception de b, sont du type *droit* et munis d'un micromètre impersonnel, avec entraînement automatique du fil et enregistrement automatique sur le chronographe. L'instrument b est du type *coudé*, avec oculaire à un tourillon, sans entraînement automatique du fil. Le retournement de j ne se fait que de 15 en 15 jours environ, mais il se faisait tous les jours d'observation dans la période 1921 février-mars, qui est celle de la détermination de la longitude Paris-Nice; pour tous les autres on retourne l'instrument sur chaque étoile.

Les *équations personnelles* des observateurs, soit relatives, soit absolues, sont inconnues; mais d'autre part on sait qu'avec les micromètres impersonnels ces équations sont généralement très faibles.

Les observations peuvent être affectées de l'*équation de grandeur,* car les instruments, sauf j et p_2 n'ont rien qui permette d'uniformiser les éclats apparents.

Dans ces conditions défavorables, nous ne disposons que d'un seul terme de comparaison, savoir : les corrections demi-définitives (C'_p d. d.) de la pendule directrice, données pour chaque jour à $21^h36^m(t, 9)$ dans le Tableau IV des publications du Bureau I. H., et obtenues par la méthode de discussion employée uniformément depuis l'origine (voir *Corrections*... de 1920, p. 30-31).

Ces valeurs de C'_p d. d. ne peuvent prétendre à une rigueur parfaite; mais comme elles sont basées sur toutes les observations dont nous avons disposé, faites par des observateurs divers, avec des instruments variés, différemment placés, elles peuvent être employées comme terme de comparaison, au moins comme *première approximation.* Telle est d'ailleurs notre hypothèse de départ. A ces C'_p d.d. j'ai comparé les corrections de pendules individuelles C'_p des observateurs, préalablement ramenées à t, 9 et au méridien de Greenwich; et nous avons formé algébriquement les différences ($C'_p - C'_p$ d. d.) ou O — C (*observation-calcul*).

Voici dans le Tableau I, les différences O — C ainsi obtenues : nous les donnons dans l'ordre des initiales qui désignent les observateurs, avec leur signe et en centièmes de seconde de temps. Les mois sont désignés aussi par leurs initiales, mais, au besoin, avec des indices pour distinguer ceux qui commencent par la même lettre : ainsi A_1 et A_2; — J_1, J_2 et J_3; — M_1 et M_2, désignent respectivement avril et août, — janvier, juin et juillet — mars et mai.

Ce Tableau I contient les comparaisons de *toutes* les observations, même de celles qui nous ont été données comme de poids $\frac{1}{2}$ (marquées d'un astérisque) ou de poids nul (deux astérisques).

TABLEAU I.

Br_{p_2}.

1921.

N 9 +5
11 −1
11 +1
17 −5
18 −6
23 −6
25 +3
D 20 +1
23 −1
29 −6

1922.

J_1 3 0
10 −3*
12 −7*
13 −6
F 2 +6*
7 0
9 +5
11 −1
14 +1
21 +4
M_1 2 +4
7 −9
14 +2
16 −5
16 −5
18 0
21 −2
25 +2
A_1 4 −1
6 −5
14 +2*
M_2 6 0
8 −10
15 −7
20 −1*
23 0
27 −2
J_2 11 0
O 12 −9
13 −1
14 −3
16 −1

Br_{p_2}.

1922.

O 21 −5
26 0
31 +1*
N 4 0
9 +2
16 +4
21 +3
23 +2
25 −4
D 14 −1
19 +2

1923.

J_1 3 −3
6 +1
11 +2
13 +1
16 −2
23 0
F 6 +1*
19 +5
21 −3
22 −2
23 +4*
M_1 10 +1*
12 −1
16 −1
17 0
20 +2
24 +2
26 +1
27 −1
28 +3
A_1 9 −3
10 +3
11 +2
12 −3
14 +2
16 −2*
17 −2
19 +2
23 0
28 +4
M_2 16 +3

Br_{p_2}.

1923.

M_2 17 +3
28 +2
29 +7
30 0
J_2 1 +6
5 −2
6 −2
8 0
11 −2
13 0
18 −2*
20 0
23 −1
26 +3
29 +2
30 0
J_3 3 +1
4 −3
5 +1
6 +2
9 +3
11 +2
20 0
21 −1
26 +1
27 +3
A_2 1 −1
2 −2
3 +1
7 −2
8 −3
10 +2
11 +5
O 5 −8*
10 −3
15 +1
17 +3
19 +7
22 −10
26 +1
29 +2
N 7 +1
12 +6
14 +1

Br_{p_2}.

1923.

N 16 +1
19 −1
D 3 +6*
10 +6*
19 +11*

1924.

J_1 3 +8*
5 +1
7 +7
11 +4
12 −1
15 +1
19 −1
21 +2*
23 +2
25 +4
26 −1*
31 0
F 1 +1
8 +5
14 −8
15 +2
19 0
21 −1
28 +2
M_1 5 +2
6 +5
8 +2
11 +7
13 +10
15 +5
18 +6
31 +9
A_1 5 +10
14 +9
24 +3
M_2 1 +7
5 +6
9 +5
13 +9
16 +1
18 +8
26 +3

Br_{p_2}.

1924.

M_2 30 +4
J_2 2 +3
5 +6
16 +5
20 +2
21 −5
25 −1
30 +2
J_3 1 +2
5 +8
7 +3
9 0
11 +6
21 +4
24 −1
31 −2
A_2 5 +1
8 −5
9 0
11 +1
O 8 +9
10 0
11 0
13 0*
14 −3
25 −2
27 −3
N 5 +3
6 +1
7 0
17 0
18 +5*
22 +3
28 +10
D 2 +2
5 0
6 −1
22 −3
23 +1

C_f.

1920.

A_2 25 −4

C_f.

1920.

A_2 27 +2
30 −11*
S 28 −2
29 −2

C_{p_2}.

1921.

A_2 6 +1
8 +3
9 0
13 0
24 0*

$Ch_{b'}$.

1922.

A_1 6 −7*
14 0*
20 +3*
28 −5
M_2 2 +3
5 +1
8 +8
19 −4
J_2 20 −1
23 −8*
29 −4
J_3 1 +2*
6 +6
20 0
26 −1
29 0*
31 −2
A_2 7 −4
15 +2*
22 +2
26 −3
28 +3
31 0
N 15 −2*
18 −3
21 −8
23 +7

TABLEAU I (*suite*).

$Ch_{b'}$.

1922.

N	25	−3
	27	0*
D	8	−6
	14	−4
	19	0
	23	+2

1923.

J_1	3	−3
	6	−3
	10	−5
	13	−4*
F	5	−13*
	9	−5
	12	−4*
	16	−2
	19	+1
	21	−2
	23	−1
	26	−1
M_1	12	−1
	16	+1
	21	−1*
	26	−1
	28	−2
A_1	4	−1
	9	−2
	11	0
	23	−4
M_2	2	+1
	4	0
	16	0
	30	0
J_2	1	−3
	4	−3*
	6	+3
	8	0
	11	+1
	13	0
	18	+2
	20	+3*
	29	−4
J_3	4	−1
	9	+2
	11	+1

$Ch_{b'}$.

1923.

J_3	20	−2
	21	0
	24	−1
	26	−1
A_2	1	−2
	3	+1
	4	+5
	7	0
	8	−2
	10	−1
	11	−2
	13	0
	21	+2
	23	+2*
	24	0
	30	+6
O	16	0
	22	0
	26	+5
	29	−9
N	7	−2
	12	−4
	14	−2
	17	0
D	11	−2
	15	−2
	23	−6
	29	−3

1924.

J_1	5	−12**
	12	−14**
	15	−12**
	26	0*
	29	−1*
	30	0
F	12	−5*
	16	−5
	19	+1
	20	−1
M_1	5	−3
	7	0
	8	+1
	10	−2
	11	+1*

$Ch_{b'}$.

1924.

M_1	12	−2
	14	−9*
	17	0
	19	−5
	31	−1
A_1	7	−1
	9	−1*
	11	−5*
	14	−7
	16	+4
	17	−1
	18	−5
	23	−8
	24	0
	25	+2*
M_2	1	−4
	5	+1
	7	−1*
	9	−1
	13	−1
	14	−10*
	16	−5
	21	0
	26	+2
	27	−5
	30	−1
J_2	2	−6
	6	0
	10	−2
	15	−4
	23	−6
	25	−4*
	26	+5
	29	−2
J_3	5	−9
	7	−1
	9	−5
	12	+1
	13	−1
	21	−1
	22	−2*
	24	−1
	31	−1
A_2	2	−2*
	5	+3

$Ch_{b'}$.

1924.

A_2	6	−1
	8	+1
	9	+2
	11	+1
	13	−5
	16	+2
	17	+3*
	19	0
	23	−1*
	27	+3*
N	5	−8
	7	−8
	8	0
	10	−5
	17	−7
	18	0*
	22	−1
	27	−2
	28	−6
D	2	−11
	17	−1
	22	−4
	23	−1
	26	0
	29	0

Ch_{p_2}.

1923.

M_1	14	−3
A_1	14	+3
	16	+3
	17	+1

D_b.

1920.

J_1	2	−4
	14	+1*
	16	−5
	17	+2
	21	+3
	22	0
	23	0
	29	−1

D_b.

1920.

F	1	−3
	2	0
	3	+3
	5	−2*
	6	−1
	7	−5
	8	−5
	11	−1
	15	+6
	16	−3
	17	+5
	19	−1
	24	−3
	28	−3
	29	−1
M_1	1	−5
	3	+1
	4	−1
	5	−7
	8	−3
	12	−3
	15	+4*
	16	+1
	19	−2
	20	−7
	22	−6
	30	−9
A_1	6	+5
	8	−5
	16	−5
	21	−1
	24	−2
	26	−5
	30	−10
M_2	4	−7
	7	−8
	18	−39**
	21	−5
	22	−6
	24	−4*
	31	−6
J_2	2	0
	7	−4
	8	+2
	10	+1

D_b.

1920.

J_2	11	+5
	12	−4
	14	−2
	22	−3
	24	−5
	26	0
J_3	8	−2
	10	−2

F_j.

1920.

J_2	28	+1
J_3	2	0
	13	+1
	15	+3
	16	+5
	18	+4
	19	+1
	20	−7
	24	+2
	27	+8
	29	0
A_2	4	+5
	6	0
	7	−3
	9	−2
	11	−1
	12	−2
	14	+4
	16	+3
	17	+6
	19	+8
	20	+3
	22	+5
O	9	+3
	11	+4
	12	+3
	14	+2
	16	0*
	20	+8
	21	+6
	23	0
	25	−3
	26	−2

TABLEAU I (*suite*).

F_j.

1920.

O 27 0
29 −4
30 +2
N 3 −4
4 −1
6 +3
9 0
16 +6*
18 +2*
23 +5

1921.

F 4 +2
5 +5
11 +2
14 +1
M₁ 2 +8
5 −4
7 +9
9 +1
11 +5
A₁ 13 0
18 +1

H_{p_2}.

1920.

O 27 −2*
28 −7*
N 23 0*
D 11 +1

L_{p_1}.

1920.

M₂ 10 +2*
18 +6
21 −1
22 +3
26 −1*
27 +3
30 +3*
31 +2
J₂ 6 −1
7 −5

L_{p_1}.

1920.

J₂ 8 +1
10 −4*
12 +9*
14 0
15 +1

L_g.

1920.

J₂ 21 +4*
22 −1
25 +1
26 +2
28 +1

L_j.

1921.

F 15 −1
19 −1
22 −2
23 +3
M₁ 1 +4
3 +4
8 +3
10 +1
12 +2
A₁ 18 −6*
19 +1
20 +2*

$L_{p'_2}$.

1921.

J₃ 1 +1
2 +3
4 −3
6 +2*
7 −3
9 +1*
11 +2
19 +1
21 −1
23 +1
25 0

L_{p_2}.

1921.

J₃ 28 −1
30 +1
A₂ 1 0
3 −1*
5 +1

1922.

S 13 −1*
15 −1
16 0
20 −1
21 0
28 −1
29 −2

L_{g_2}.

1922.

F 2 −2
7 −6
9 −4
11 −2
25 −2
M₁ 2 −5
4 0
7 −5

$L_{b'}$.

1922.

M₂ 22 −1*
23 −9*

L_j.

1923.

M₂ 3 +2
11 0*
14 −3
16 +2
28 −5
30 0
J₂ 1 +3
4 +1
6 +3

L_j.

1923.

J₂ 8 −1*
11 0
13 +1*
20 +2*
26 −2
29 −1
J₃ 3 −1
5 −8
9 −3*
11 −2
21 0
24 0*
26 −4
S 25 +5
27 +5
O 2 −5
6 +2
11 0
13 −1
15 −6
17 +2
19 −4
22 +4
26 +5
29 +4
N 6 +1
12 −1
14 +3
17 +2
19 +2
30 +3
D 3 +2
28 +4

1924.

J₁ 10 −3
12 +2
F 19 +4
M₁ 6 −2
8 −1
15 −3
18 +3
31 −2
J₂ 10 +4
30 +3

L_j.

1924.

J₃ 5 +4
7 +7
9 +2
12 −3
24 +1
S 19 +9
22 +1
29 +11*
O 25 +3
27 +2
N 5 +7
7 +4
8 +9
D 2 +5
6 +1
22 +5
26 +11

$Le_{b'}$.

1923.

N 6 +3
13 +7
16 0
30 −3
D 3 −8
10 −5
27 +1*

1924.

J₁ 11 −10**
31 +1
F 1 −3
8 +2
14 +6
21 +4*
M₁ 6 −3
13 −1
15 +5
A₁ 5 −1

M'_g.

1920.

J₃ 16 −12*

M'_g.

1920.

J₃ 19 −3*
29 −7
A₂ 4 −3*
6 −2*
7 −5*
8 −3*
9 −4*
11 +11*
14 +2
16 −6*
17 −3*
20 −9
22 −5*
O 11 −6
12 0
14 −11
20 −3
22 −11
23 −5
24 +2*
26 +3
27 −4
29 −6
30 −8
N 4 −5*
6 −5
8 −21
9 −2
18 +1*
20 −4
22 −5
23 −9*

1921.

J₁ 5 −7
14 −10
31 −4**
F 4 −7*
19 +3**
22 −11**
23 −5**
M₁ 1 −6**
2 −6**
5 +3**
7 −5**

TABLEAU I (*suite*).

M_g.

1921.

A_1 8 −10**
9 −11**
10 −5**
11 −4**

M_{p_2}.

1922.

A_2 18 −8
19 +3
S 6 −1
7 −12

M_b.

1923.

M_2 1 −8
3 −6
5 −11
17 −9
J_2 1 −6
5 −11*
A_2 2 −2
4 −3
7 −7
10 −4
13 −4
14 −4
16 −3
17 −5
22 0
29 −4*
S 1 −8
5 −9
6 −2
7 −1
8 −1
10 −2
12 +1
24 −11*
27 −11*
O 2 −2
N 12 −3
16 −2
30 −3

M_b.

1923.

D 15 −9

1924.

J_1 3 −6
19 −9
25 −5
30 −3
F 1 −1
8 −6
19 −1
21 −6*
28 −4
M_1 6 −1
8 −1
10 −3
12 −4
14 −3
17 −1*
19 0
31 −5
A_1 5 −4
14 −3
16 −5
18 +1
23 −3
24 +4
M_2 1 −9
5 −3
7 −6
13 −5
16 −5
26 −4
30 +2
J_2 2 −8
5 0
16 −4
20 −3
23 −6
25 −2
J_3 1 −2
5 −6
9 −4
11 −3
S 3 0

M_b.

1924.

S 5 0*
8 −1*
10 −3
13 −2*
15 0*
17 0
19 −5
22 −2
26 −4*
28 −1*
29 +2*
O 6 −4*
10 −1
11 −4*
14 −10*
25 −9
N 7 −5
10 −1
16 −1
18 0
22 +3
28 0
D 6 0

S_{p_2}.

1921.

F 11 −3
14 −6
15 −4
19 −5
22 −2
23 −1
M_1 1 −3
2 +4
3 0
5 −7
7 −1
8 0
9 −2
10 0
11 +1
12 −6

S_{g_2}.

1922.

F 1 −8
8 −7
20 −7
22 −7
24 −1*
• 27 −2*
M_1 6 −2
8 −9

$S_{b'}$.

1922.

M_2 16 +10

V_g.

1920.

J_1 2 −5
14 0
16 +5
17 +3
21 +2
22 −1
29 +6*
F 2 −2
3 0
6 +4
7 +3
11 +6*
16 −3
17 −3
19 +3
23 0
24 0
28 +2
M_1 1 +4*
2 −2
3 +1
4 +4
8 +6
12 +1
15 −1*

V_g.

1920.

M_1 16 0
19 +5
20 +2
22 +5
26 +2*
30 +7
A_1 8 −2
13 +1
16 +5
19 +3
24 +5
26 −4
28 +7
30 −2
M_2 4 +6
5 0
7 +2
10 −2
18 −4
21 +3
22 +4
26 +5
27 −6
31 +3
J_2 7 +6
S 7 −1
8 −10
9 0
11 0
17 +1
22 +1
29 +1
O 4 +1
9 −3
11 −6
14 −6
22 −6
23 0
25 −2
26 −2
28 +3
29 0
30 +4
N 8 −9*
9 +1

V_g.

1920.

N 16 −4
18 −3
20 −2
22 −3
23 −2
25 0
D 3 +2
11 0
16 0*
22 +1

1921.

J_1 8 −2
14 +2
31 −3
F 1 +3*
4 0
5 −3
11 +3
14 +2
15 +1
19 +1
22 +2
23 +4
M_1 1 −4
2 −2
3 −4
5 −4
7 +3
8 +5
9 +4
10 −3
11 +2
12 +5
21 −3
22 −4
23 +3
25 +2
A_1 1 +2
4 −1
M_2 2 0
9 0
10 +1
20 +1
21 +3

Tableau I (*suite*).

V_g. 1921.	V_{p_2}. 1921.	V_{p_2}. 1921.	V_{p_2}. 1922.	V_{p_2}. 1922.	V_{p_2}. 1923.
M_2 23 +1	S 6 +1	N 7 −1	M_1 8 +6	J_3 29 +4	S 27 +6
25 −1	7 −1	9 −8	15 +3	31 −3	29 −1*
31 −1*	8 −1	10 +1	17 +2	A_2 7 +3*	O 2 −5
J_2 7 −1	12 +3	18 +5	A_1 5 +5	16 −1	13 +2
8 0	14 −1	19 +2	20 −1	O 11 0	16 −1
10 +1	21 −2*	22 0	24 0	13 +2	30 +12
14 +5	23 0	23 −1	28 +1	14 0	N 13 +4
15 −13	24 −1	25 −3	M_2 2 +3	16 −1	17 +4
16 −9	26 +3	D 23 +9	5 0	18 +1	30 +3
17 −6	27 −5	24 −2	10 +2	23 +3	$V_{b'}$.
23 −2	29 +2	29 +4	16 +3	25 −2	1923.
24 −2	30 +1	1922.	19 0	N 22 −1	M_1 24 −10*
V_{p_2}.	O 3 0	J_1 13 +5	22 +7	27 +5*	27 +1
1921.	4 +1	16 0	24 +10	D 8 +2	29 0
A_1 12 +1	6 −2	30 0	J_2 23 +4	15 0	A_1 10 2
13 +3	7 +1	F 1 +13*	29 +3	20 −4	12 +7
28 −1	13 +1	6 +3	30 −1	1923.	M_2 3 +3
29 +1	15 0	8 −1	J_3 1 +2	J_1 10 +1	5 +9
A_2 26 +1	17 −2	20 +1	6 0	F 5 +11*	17 +8
30 0	18 +2	22 +2*	7 −1	9 +5	J_2 5 +3
31 −1	24 0	24 +7*	18 0	S 6 +4	26 −1
S 2 +2*	25 −3	25 +6	19 −9*	8 +8*	J_3 3 +3*
	26 +2	27 −6*	20 0	25 +4	5 +8
		M_1 6 +3*	21 +5		

M. E.-L. **Bouvier** fait hommage à l'Académie d'un Mémoire intitulé : *Les macroures marcheurs.*

M. C. **Camichel** fait hommage à l'Académie d'une série de photographies 30 × 40^{cm} montrant *la forme des filets liquides et la répartition des vitesses dans l'écoulement d'un fluide incompressible autour d'un obstacle.*

CORRESPONDANCE.

M. E. **André** prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section d'Économie rurale par le décès de M. *L. Maquenne.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Jean Delacour et Pierre Jabouille : *Recherches ornithologiques dans la province de Quangtri (centre Annam) et quelques autres régions de l'Indochine française.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'estimation de l'erreur commise dans l'application de la méthode de W. Ritz pour l'intégration approchée des équations différentielles.* Note de M. **Nicolas Kryloff**, transmise par M. Appell.

Malgré son incontestable importance la méthode de W. Ritz, tant appliquée ces derniers temps aux divers problèmes de la physique mathématique et de la science de l'ingénieur, ne donne aucun moyen d'apprécier le degré d'exactitude obtenu quand on s'arrête à une approximation comptant un nombre donné de termes. Ainsi pour juger de la valeur pratique de la méthode, on l'applique même quelquefois à l'étude des problèmes déjà résolus autrement et l'on compare les résultats [1].

Pour parer à ce défaut, qui présente un réel inconvénient, l'étude du degré effectif d'approximation s'impose et nous l'abordons ici en traitant pour la brièveté de l'exposition le cas du système

$$(1) \qquad \begin{cases} \dfrac{d^2y}{dx^2} + A(x)y = f(x), & \text{où } A(x) \leqq 0 \ (^2), \\ y(a) = y(b) = 0; \end{cases}$$

car il va de soi que les considérations suivantes, sauf de légers changements, s'appliquent immédiatement aux cas plus généraux, ainsi qu'aux équations aux dérivées partielles.

---

[1] Voir M. Paschoud, *Sur l'application de la méthode de W. Ritz*, etc. (Thèse), Gauthier-Villars, 1914, p. 33.

[2] Cette condition est essentielle dans la méthode de W. Ritz proprement dite ; le cas où elle n'est pas réalisée a été l'objet des travaux de MM. Lechtenstein, Plancherel et de l'auteur de la présente Note.

Ainsi soit $y(x)$ l'intégrale du système (1)

$$y_m = \sum_1^m a_i^{(m)} \varphi_i(x),$$

où $\varphi_i(a) = \varphi_i(b) = 0$, les suites minimantes de W. Ritz,

$$Y_m = \sum_1^m A_i^{(m)} \varphi_i(x)$$

la somme d'ordre m formée par exemple, à l'aide des méthodes de sommation de MM. H. Féjer et D. Jackson avec des fonctions $\varphi_i(x)$ facilement calculables (par exemple les sinus) pour l'approximation de $y(x)$; alors, comme on sait, on peut assigner l'ordre d'approximation non seulement de $|y - Y_m|$, mais encore de $\left| \frac{d^2y}{dx^2} - \frac{d^2Y_m}{dx^2} \right|$, si $\frac{d^2y}{dx^2}$ vérifie par exemple la condition de Lipschitz et ceci sûrement aura lieu quand les fonctions A (x) et $f(x)$ intervenant dans (1) vérifient cette condition, assez admissible au point de vue de la science de l'ingénieur. Cela étant présentons au moyen de l'intégration par parties les conditions de minimum sous la forme

$$(2) \qquad \int_a^b \left[\frac{d^2(y - y_m)}{dx^2} + A(x)(y - y_m) \right] \varphi_n(x)\, dx = 0 \qquad (\text{où} \quad n \leqq m);$$

donc en multipliant (2) respectivement par $a_n^{(m)} - A_n^{(m)}$ et en faisant la somme on en tire

$$\int_a^b \left[\frac{d^2(y - y_m)}{dx^2} + A(x)(y - y_m) \right] (Y_m - y_m)\, dx = 0;$$

or $Y_m - y_m = Y_m - y + y - y_m$; donc en intégrant par parties on obtient aisément moyennant les conditions frontières imposées à $\varphi_i(x)$

$$\int_a^b \left\{ \left[\frac{d(y - y_m)}{dx} \right]^2 - A(x)[y - y_m]^2 \right\} dx$$
$$= \int_a^b \left[\frac{d^2(y_m - y)}{dx^2} + A(x)(y - y_m) \right] (y_m - y)\, dx,$$

d'où, vu le signe de A(x), l'inégalité de Bonniakowski-Schwartz et la remarque faite plus haut au sujet de l'approximation de $y(x)$ et de $\frac{d^2y}{dx^2}$ respectivement au moyen de Y_m et $\frac{d^2Y_m}{dx^2}$ on tire immédiatement

$$|y - y_m| < K\varepsilon_m,$$

où K est une constante numérique, $\lim_{m \to \infty} \varepsilon_m = 0$ et de plus *l'ordre de* ε_m *est fixé en correspondance avec les conditions restrictives imposées à* $A(x)$ *et à* $f(x)$, C. Q. F. D. Ceci présente aussi une autre manière de démontrer la convergence de l'algorithme de W. Ritz [car $\lim_{m \to \infty} \varepsilon_m = 0$, même quand $A(x)$ et $f(x)$ sont continues] et peut être généralisé, ce nous semble, pour bien d'autres procédés, basés sur le principe de minimum, pour l'intégration approchée des équations différentielles.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur un problème de M. Émile Borel et les ensembles projectifs de M. Henri Lebesgue; les ensembles analytiques.* Note de M. **N. Lusin**, présentée par M. Émile Borel.

Dans une Communication faite au IV[e] Congrès international des Mathématiciens (Rome, avril 1908) M. É. Borel a dit : « Voici, pour donner une idée de mon point de vue, un problème qui me paraît être des plus importants dans la théorie arithmétique du continu : Est-il ou non possible de définir un ensemble E tel qu'on ne puisse nommer aucun élément individuel de cet ensemble E, c'est-à-dire le distinguer sans ambiguïté de tous les autres éléments de E. » On sait que l'ensemble des nombres absolument normaux n'est pas peut-être tout adéquat à ce problème, ainsi que tous les ensembles d'ordre métrique, d'ailleurs. Le but des considérations suivantes est de donner un ensemble E formé de points du segment (0,1) et d'ordre descriptif, ensemble qui résout d'une manière exacte le problème de M. Émile Borel.

1. *Les ensembles analytiques.* — La théorie des ensembles analytiques a pris naissance dans le Mémoire de M. H. Lebesgue, *Sur les fonctions représentables analytiquement* paru dans le *Journal de Jordan*, 6[e] série, 1, p. 139. C'est la célèbre fonction non définissable analytiquement nommée par l'auteur sans l'emploi de l'Axiome du Choix et cependant au moyen de l'Axiome du Partage qui fut la véritable origine d'une série de recherches desquelles se dégagea la notion d'ensemble analytique.

En 1916, Souslin et moi, tenant à exécuter le programme de M. H. Lebesgue d'étude des *fonctions* les plus générales *qu'on peut nommer* (*loc. cit.*, p. 215), dès que nous nous sommes reconnu en présence d'une classe nouvelle d'ensembles, débordant la classe des ensembles mesurables B et cependant intimement liée aux séries de polynomes, nous avons trouvé la terminologie déjà faite par M. H. Lebesgue lui-même ([1]). Dans les cadres limités de nos Notes des *Comptes*

([1]) Citons textuellement ce passage de M. H. Lebesgue (*loc. cit.*, p. 165) :

« ... De ce qui sera démontré dans la suite, il résulte que les ensembles mesu-

rendus [1] où l'on trouve tous les résultats principaux sur les ensembles analytiques énoncés, d'ailleurs, sans démonstrations, nous avons appelé les ensembles analytiques par le nom succinct d'*ensembles* (A). Souslin a suivi la méthode des indices qui remonte à M. H. Lebesgue (*loc. cit.*, p. 209) et moi je n'employais que des considérations purement géométriques. Mais il est important de remarquer que le premier exemple d'ensemble analytique non mesurable B qu'on rencontre dans la bibliographie mathématique, c'est un exemple que M. H. Lebesgue lui-même avait formé et employé comme un instrument transitoire au cours de la construction d'une fonction-individu échappant à tout mode de représentation analytique (*loc. cit.*, p. 213-214). A cause du rôle auxiliaire que cet ensemble joue là, l'illustre auteur, au cours de la construction d'une fonction non définissable analytiquement, a omis une analyse approfondie de cet ensemble, car elle paraissait superflue pour le but final.

La mort prématurée de Souslin et les difficultés de la communication internationale ont empêché de publier une exposition détaillée de la théorie des ensembles analytiques. C'est M. W. Sierpinski qui a trouvé d'une manière indépendante les démonstrations de toutes les propositions de cette théorie et les a publiées dans une série de travaux (parus notamment dans son journal *Fundamenta Mathematicæ*). La méthode qu'a suivi M. W. Sierpinski est encore celle des indices.

Une des idées fondamentales que nous devons à M. É. Borel c'est la notion d'une fonction définie au moyen d'une infinité dénombrable d'éléments (*Leçons sur la théorie des fonctions*, première édition, 1898, Note I, p. 109, et Note III, p. 126) : tel est le cas des fonctions continues, et aussi des fonctions discontinues seulement pour une infinité dénombrable de valeurs de la variable (fonctions dénombrablement discontinues). C'est une idée qui joue un rôle tout à fait essentiel dans la théorie géométrique des ensembles analytiques [2].

---

rables B sont ceux qui peuvent être définis par des égalités ou inégalités analytiques; pour cette raison ils mériteraient d'être nommés *ensembles analytiques*. »

La proposition inverse (c'est-à-dire que tout ensemble défini par des égalités ou inégalités analytiques est un ensemble mesurable B) n'a jamais été énoncée par lui : M. H. Lebesgue n'avait pas écrit une seule phrase, une allusion simple sur la possibilité de cette inversion.

[1] Souslin, *Sur une définition des ensembles mesurables* B *sans nombres transfinis;* ma Note : *Sur la classification de M. Baire*, **164**, 1917, p. 88 et 91.

[2] Je ne sais pas si la conception de M. É. Borel d'une *fonction définie par une infinité dénombrable de conditions* est adéquate à celle d'une *fonction qu'on peut nommer* de M. H. Lebesgue : on ne connaît actuellement aucune fonction nommable qui ne soit définissable par une infinité dénombrable de conditions; pratiquement, toutes les fois que les mathématiciens ont constaté l'existence d'une fonction-individu, ils ont su la définir avec une infinité dénombrable de conditions. C'est là un fait important : nous verrons que la fonction même non définissable analytiquement qui a été nommée par M. H. Lebesgue au moyen du Partage transfini est une fonctioa définie par une infinité dénombrable de conditions de la même façon que l'est toute fonction continue.

Soit $\mathcal{E}$ un espace euclidien à m dimensions. *Nous appelons* ensemble analytique dans $\mathcal{E}$ *le lieu des positions successives d'un point mobile* M $(x_1, x_2, \ldots, x_m)$ *dont les coordonnées sont des fonctions dénombrablement discontinues d'un paramètre variable t définies dans le domaine* $D = (0 < t < 1) : x_1 = f_1(t), x_2 = f_2(t), \ldots, x_m = f_m(t)$. D'ailleurs, on n'élargit nullement la définition donnée d'ensemble analytique en prenant pour $f_i(t)$ des fonctions arbitraires de la classification de M. R. Baire : on démontre aisément que de tels ensembles sont tous analytiques au sens donné. Il résulte de la définition même d'ensemble analytique que tout ensemble analytique de points dans l'espace à m dimensions est définissable au moyen de m séries simples de polynomes qui convergent *absolument* vers les $f_i(t)$ pour toute valeur de t dans D : de là le nom *d'ensemble analytique*. Si les fonctions $f_i(t)$ sont telles qu'à deux valeurs différentes de t correspondent deux points différents dans l'espace $\mathcal{E}$, l'ensemble analytique E est nécessairement mesurable B, et inversement tout ensemble de points dans l'espace $\mathcal{E}$ qui est mesurable B et non dénombrable peut être obtenu de cette manière. Il en résulte que l'ensemble analytique dans l'espace à $m+1$ dimensions défini par les égalités $x_1 = f_1(t), x_2 = f_2(t), \ldots, x_m = f_m(t), x_{m+1} = t$ est toujours mesurable B, donc :

Tout ensemble analytique dans l'espace à m dimensions est la projection orthogonale d'un ensemble mesurable B *situé dans l'espace à m + 1 dimensions.*

La proportion inverse est encore vraie :

La projection orthogonale d'un ensemble mesurable B *situé dans l'espace à m dimensions sur un espace à m' dimensions, m' < m, est un ensemble analytique.*

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la distribution des écarts quadratiques moyens dans les observations sur les quantités à distribution normale.* Note [1] de M. V. **Romanovsky**, présentée par M. Émile Borel.

I. Considérons deux quantités x et y dont la distribution ou la loi des probabilités des valeurs est normale, c'est-à-dire est donnée par $\lambda e^{-\theta(x)}$, où

$$\lambda = \frac{1}{2\pi\sqrt{\mu_x \mu_y (1-r^2)}},$$

$$\theta(x) = \frac{1}{2(1-r^2)}\left[\frac{(x-x_0)^2}{\mu_x} - \frac{2r(x-x_0)(y-y_0)}{\sqrt{\mu_x\mu_y}} + \frac{(y-y_0)^2}{x_y}\right],$$

$$x_0 = E(x), \quad y_0 = E(y), \quad \mu_x = E(x-x_0)^2, \quad \mu_y = E(y=y_0),$$

$$r = \frac{E(x-x_0)(y-y_0)}{\sqrt{\mu_x\mu_y}},$$

r étant le coefficient de corrélation de x et y, et E désignant l'espérance mathématique.

---

(1) Séance du 16 mars 1925.

Soient x_i, y_i ($i = 1, 2, \ldots, s$) s couples de valeurs de x et y données par s observations quelconques et

$$\bar{x} = \frac{1}{s}\Sigma x_i, \qquad \bar{y} = \frac{1}{s}\Sigma y_i, \qquad \bar{\mu}_x = \frac{1}{s}\Sigma(x_i - \bar{x})^2, \qquad \bar{\mu}_y = \frac{1}{s}\Sigma(y_i - \bar{y})^2$$

les moyennes et les écarts quadratiques moyens de x_i et y_i.

Le but de cette Note est d'indiquer une méthode nouvelle pour la recherche de la loi de distribution de $\bar{\mu}_x$ et $\bar{\mu}_y$ dans les séries d'observations analogues à celles considérées plus haut et de trouver cette loi.

II. En posant

$$(1) \quad \varphi(\alpha, \beta) = \lambda^s \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\Sigma\theta(x_i) + \alpha\bar{\mu}_x + \beta\bar{\mu}_y} dx_1\, dy_1\, dx_2\, dy_2 \ldots dx_s\, dy_s,$$

il est aisé de voir que

$$M_{hk} = E(\bar{\mu}_x^h \bar{\mu}_y^k) = \left[\frac{d^{h+k}\varphi(\alpha, \beta)}{d\alpha^h\, d\beta^k}\right]_{\alpha=\beta=0}.$$

Donc la fonction $\varphi(\alpha, \beta)$ est la génératrice des moments M_{hk}. En évaluant l'intégrale multiple dans (1) on trouve

$$(2) \qquad \varphi(\alpha, \beta) = \left[\left(\frac{1}{\rho} - \frac{2\mu_x\rho}{s}\alpha\right)\left(\frac{1}{\rho} - \frac{2\mu_y\rho}{s}\beta\right) - \frac{r^2}{\rho^2}\right]^{-\frac{s-1}{2}},$$

où $\rho = \sqrt{1 - r^2}$ et d'où l'on tire

$$(3) \quad M_{hk} = \frac{h!\,k!}{s^{h+k}}\mu_x^h\mu_y^k \sum_{p=0}^{c}(-2)^p \frac{(s-1)(s+1)\ldots(s+2h+2k-2p-3)}{(h-p)!\,(k-p)!\,p!}\rho^{2p},$$

c étant le plus petit des nombres h et k.

Soit maintenant $f(\xi, \eta)$ la loi de distribution des quantités $\xi = \bar{\mu}_x$, $\eta = \bar{\mu}_y$. Alors on doit avoir

$$\left[\frac{\partial^{h+k}}{\partial\alpha^h\,\partial\beta^k}\int_0^\infty\int_0^\infty f(\xi, \eta)\, e^{\alpha\xi + \beta\eta}\, d\xi\, d\eta\right]_{\alpha=\beta=0} = M_{hk},$$

donc $f(\xi, \eta)$ est définie par l'équation intégrale

$$(4) \qquad \int_0^\infty\int_0^\infty f(\xi, \eta)\, e^{\alpha\xi+\beta\eta}\, d\xi\, d\eta = \varphi(\alpha, \beta).$$

La solution continue unique de cette équation est

$$f(\xi, \eta) = \frac{(AB - C^2)^{\frac{s-1}{2}}}{\Gamma^2\left(\frac{s-1}{2}\right)} e^{-A\xi - B\eta} (\xi\eta)^{\frac{s-3}{2}} L_s(C^2\xi\eta), \tag{5}$$

$$\left\{ \begin{aligned} & A = \frac{s}{2\mu_x \rho^2}, \qquad B = \frac{s}{2\mu_y \rho^2}; \qquad C = \frac{sr}{2\rho^2\sqrt{\mu_x \mu_y}}, \\ & L_s(C^2\xi\eta) = 1 + \sum_{h=1}^{\infty} \frac{1}{h!} \frac{(2C^2\xi\eta)^h}{(s-1)(s+1)\ldots(s+2h-3)}; \end{aligned} \right. \tag{6}$$

$L_s(C^2\xi\eta)$ est une fonction entière de ξ et η.

III. Soient encore $u = \bar{\sigma}_x = \sqrt{\bar{\mu}_x}$, $v = \bar{\sigma}_y = \sqrt{\bar{\mu}_y}$ les erreurs moyennes des valeurs observées de x et y. On peut voir que leur loi de distribution est

$$\Phi(u, v) = \frac{4(AB - C^2)^{\frac{s-1}{2}}}{\Gamma^2\left(\frac{s-1}{1}\right)} e^{-Au^2 - Bv^2} (uv)^{s-2} L_s(C^2 u^2 v^2). \tag{7}$$

En posant

$$N_{hk} = E(\bar{\sigma}_x^h \sigma_y^k) \qquad (h, k = 0, 1, 2, \ldots),$$

on voit tout de suite que

$$\begin{aligned} N_{hk} &= \int_0^\infty \int_0^\infty u^h v^k \Phi(uv)\, du\, dv \\ &= \rho^{s+h+k-1} \frac{\Gamma\left(\frac{s+h-1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{s+k-1}{2}\right)}{\Gamma^2\left(\frac{s+1}{2}\right)} \\ &\quad \times \left(\frac{2\mu_x}{s}\right)^{\frac{h}{2}} \left(\frac{2\mu_y}{s}\right)^{\frac{k}{2}} F\left(\frac{s+h-1}{2}, \frac{s+k-1}{2}, \frac{s-1}{2}, r^2\right), \end{aligned}$$

où F est le signe d'une fonction hypergéométrique. En lui appliquant la transformation bien connue d'Euler, on simplifiera l'expression de N_{hk} :

$$N_{hk} = \frac{\Gamma\left(\frac{s+h-1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{s+k-1}{2}\right)}{\Gamma^2\left(\frac{s-1}{2}\right)} \left(\frac{2\mu_x}{s}\right)^{\frac{h}{2}} \left(\frac{2\mu_y}{s}\right)^{\frac{k}{2}} F\left(-\frac{h}{2}, -\frac{k}{2}, \frac{s-1}{2}; r^2\right). \tag{8}$$

A l'aide de (8) et des transformations des fonctions hypergéométriques

on trouve les formules récurrentes

$$(9)\quad \begin{cases} N_{hk} = \dfrac{s+h+k-3}{s}\mu_y N_{h,k-2} - \dfrac{h(s+h-3)}{s^2}\rho^2\mu_x\mu_y N_{h-2,k-2}, \\ N_{hk} = \dfrac{s+h+k-3}{s}\mu_x N_{h-2,k} - \dfrac{k(s+k-3)}{s^2}\rho^2\mu_x\mu_y N_{h-2,k-2}. \end{cases}$$

En remarquant que $M_{ab} = N_{2a,2b}$ (a, b entiers positifs), on déduit de (8) :

$$M_{ab} = \frac{\Gamma\left(\dfrac{s+2a-1}{2}\right)\Gamma\left(\dfrac{s+2b-1}{2}\right)}{\Gamma^2\left(\dfrac{s-1}{2}\right)}\left(\frac{2\mu_x}{s}\right)^a\left(\frac{2\mu_y}{s}\right)^b,$$

$$\left[1 + \frac{ab}{s-1}\frac{2r^2}{1} + \frac{a(a-1)\,b(b-1)}{(s-1)(s+1)}\frac{(2r^2)^2}{2!} + \ldots\right],$$

expression qui peut être réduite à la forme (3).

MÉCANIQUE. — *Sur la théorie de la structure fine et le principe d'égalité de l'action et de la réaction.* Note de M. **R. Dugas**, présentée par M. L. Lecornu.

I. Considérons un système de points, de coordonnées rectangulaires x_i, y_i, z_i, de masses $m_i = m_{0i}\varphi_i(v_i)$ fonctions des vitesses v_i; posons

$$\mathcal{F} = \sum_i \int m_i v_i \, dv_i;$$

soit U la fonction des forces du système qui peut dépendre :

1° Des $3(n-1)$ différences linéairement indépendantes

$$x_1 - x_2, \quad \ldots, \quad x_1 - x_n; \quad y_1 - y_2, \quad \ldots, \quad y_1 - y_n; \quad z_1 - z_2, \quad \ldots, \quad z_1 - z_n;$$

2° Des dérivées x'_i, y'_i, z'_i de x_i, y_i, z_i par rapport au temps t;

3° Du temps. Les équations du mouvement du système se déduisent du principe d'Hamilton :

$$(1)\qquad \delta\int_{t_1}^{t_2}(\mathcal{F} + U)\,dt = 0.$$

Aux $3(n-1)$ différences de coordonnées ci-dessus, on peut adjoindre comme variables trois formes linéaires X, Y, Z en x_i, y_i, z_i linéairement indépendantes de ces différences. On obtient alors les intégrales premières

$$(2)\qquad \frac{\partial(\mathcal{F}+U)}{\partial X'} = \text{const.}, \qquad \frac{\partial(\mathcal{F}+U)}{\partial Y'} = \text{const.}, \qquad \frac{\partial(\mathcal{F}-U)}{\partial Z'} = \text{const.}$$

En particulier, X, Y, Z peuvent être les coordonnées du centre des masses au repos du système

$$X = \frac{\Sigma m_{0i} x_i}{\Sigma m_{0i}}, \qquad Y = \frac{\Sigma m_{0i} x_i}{\Sigma m_{0i}}, \qquad Z = \frac{\Sigma m_{0i} x_i}{\Sigma m_{0i}} \qquad (m_{0i} \text{ const.} > 0).$$

II. M. G.-C. Darwin [1] étudie un système de ce type, composé de deux points $m(x_1, y_1)$ (électron) et $M(x_2, y_2)$ (noyau), de masse variant suivant la loi de la relativité restreinte, de masses au repos m_0 et M_0 et le potentiel zéro étant le « potentiel retardé » vérifiant l'équation des ondes dont l'expression, rapportée aux charges $-e$ et E, a été donnée par M. A. Liénard [2]. Si X et Y sont les coordonnées du centre des masses au repos du système, M. Darwin suppose, en outre, que les constantes des seconds membres des équations (2) sont nulles [3]. Quand on ne conserve que les termes en $\frac{1}{c^2}$ (c, vitesse de la lumière dans le vide), approximation qui sera admise dans tout ce qui suit, les coordonnées X et Y s'éliminent et les fonctions $\mathcal{F}$ et U s'écrivent :

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{F} = \frac{1}{2} \frac{M_0 m_0}{M_0 + m_0} (\xi'^2 + \eta'^2) + \frac{1}{8c^2} \frac{M_0 m_0}{M_0 + m_0} \frac{M_0^2 - M_0 m_0 + m_0^2}{(M_0 + m_0)^2} (\xi'^2 + \eta'^2)^2, \\ U = \frac{eE}{r} + \frac{eE m_0 M_0}{2c^2 (m_0 + M_0) r^3} [r^2 (\xi'^2 + \eta'^2) + (\xi\xi' + \eta\eta')^2] \\ \qquad (\xi = x_1 - x_2, \quad \eta = y_1 - y_2, \quad r = \sqrt{\xi^2 + \eta^2}). \end{array} \right.$$

Au point de vue de la théorie des quanta, si n' et n sont les nombres quantiques relatifs aux coordonnées r et θ $(\xi'^2 + \eta'^2 = r'^2 + r^2 \theta'^2)$, l'énergie W du système s'écrit

$$(4) \quad W = -\frac{2\pi^2 e^2 E^2}{h^2} \frac{M_0 m_0}{M_0 + m_0} \frac{1}{(n + n')^2} \left\{ 1 + \frac{\left(\frac{2\pi e E}{ch}\right)^2}{(n + n')^2} \left[\frac{1}{4} + \frac{n'}{n} + \frac{1}{4} \frac{M_0 m_0}{(M_0 + m_0)^2} \right] \right\}.$$

Le dernier terme (souligné) représente la correction apportée par l'entraînement du noyau, indépendamment de la modification à la constante de Rydberg qui résulterait de la dynamique ordinaire.

III. Si, rien n'étant changé par ailleurs, on substitue au potentiel retardé le potentiel newtonien ordinaire, on aperçoit immédiatement que le pro-

---

[1] *Philosophical Magazine*, 39, 1920, p. 537.

[2] *L'Éclairage électrique*, 16, 1898, p. 5.

[3] A la limite, pour c infini, ceci revient à utiliser un système de référence où le centre de gravité du système est au repos.

blème des deux corps est ramené au problème de l'électron unique de masse variable, le noyau étant fixe.

Dans cette réduction, l'électron unique a une masse au repos μ_0

$$\left(\mu_0 = \frac{m_0 M_0}{m_0 + M_0}\right)$$

et la vitesse de la lumière devient c' définie par

$$\frac{1}{C'^2} = \frac{1}{C^2}\left[1 - \frac{3 m_0 M_0}{(m_0 + M_0)^2}\right].$$

On peut écrire alors immédiatement l'énergie W du système d'après ce que l'on sait du cas du noyau fixe :

$$(5)\quad W = -\frac{2\pi^2 e^2 E^2}{h^2}\mu_0 \frac{1}{(n+n')^2}\left\{1 + \frac{\left(\frac{2\pi e E}{ch}\right)^2}{(n+n')^2}\left(\frac{1}{4} + \frac{n'}{n}\right)\left[1 - \frac{3 m_0 M_0}{(m_0 + M_0)^2}\right]\right\}.$$

Cette formule permet de séparer dans la formule (4) la partie qui provient, dans la correction de M. Darwin, du potentiel retardé et celle qui provient de la variation de la masse.

IV. Au point de vue théorique, le système considéré par M. Darwin ne vérifie pas le principe de l'égalité de l'action et de la réaction, comme on le voit aisément en appliquant à ce système l'analyse de A. Mayer [1] : la somme géométrique des forces appliquées à chaque instant aux points m et M est nulle, mais leur moment résultant est différent de zéro.

Au contraire le système considéré au paragraphe III ainsi que d'ailleurs tout système de deux points où la fonction des forces ne dépend que de r et de r' vérifie le principe d'égalité de l'action et de la réaction ou plutôt, d'une manière plus précise, l'extension de ce principe qui a été indiquée par M. Painlevé [2] dans le cas des masses variables.

V. On sait que l'interprétation des expériences de « structure fine » à l'aide de la théorie des quanta constitue une preuve indirecte de la variabilité de la masse de l'électron.

---

[1] *Mathematische Annalen*, 13, 1878, p. 20.

[2] *Les axiomes de la Mécanique*, p. 108. M. Painlevé suppose l'existence de deux masses, longitudinale et transversale, séparément arbitraires. Ici la « force » est égale géométriquement à $\frac{d}{dt}\left[m(v).\vec{v}\right]$ et les deux masses sont liées par une relation immédiate.

L'expérience actuelle ne permet pas ([1]) de déceler la correction de M. Darwin qui est de l'ordre de la $\frac{1}{1800}$ partie du terme de la structure fine, dans le cas de l'hydrogène. Elle ne permet donc pas non plus de discriminer les deux systèmes considérés et de vérifier, par conséquent, si l'ensemble du noyau et de l'électron satisfait à un principe d'action et de réaction.

HYDRAULIQUE. — *Sur la similitude des fluides visqueux.*
Note ([2]) de MM. **L. Escande** et **M. Ricaud**, présentée par M. Rateau.

Dans cette Note, laissant de côté la similitude des fluides parfaits, régie par la loi de Reech-Froude ([3]), nous avons continué certains travaux concernant la viscosité entrepris par M. C. Camichel.

I. Ceux-ci ([4]) montrent que, pour les vitesses faibles, à la poupe d'un corps immergé se produisent des mouvements non turbulents variables avec la vitesse moyenne du fluide. Par exemple, le point P, extrémité aval de la zone des tourbillons, se rapproche du corps immergé à mesure que la vitesse moyenne du fluide diminue.

Il y a intérêt à rechercher si la loi de Reynolds s'applique à la distribution des vitesses autour du corps immergé lorsqu'on fait varier la viscosité du fluide étudié.

Nous avons opéré sur l'eau et sur trois qualités d'huile : l'huile n° 1 dont le coefficient cinématique de viscosité $\frac{\mu}{\rho} = 1,51$, huile n° 2 pour laquelle $\frac{\mu}{\rho} = 0,605$ et huile n° 3 pour laquelle $\frac{\mu}{\rho} = 4,10$, en C. G. S., à 9° C., température à laquelle ont été exécutées toutes les expériences de cette Note.

L'écoulement avait lieu dans un tube de section carrée ayant $4 \times 4^{\text{cm}}$; on le réglait de façon à obtenir, quel que soit le fluide employé, la même forme des filets liquides, et la même position du point P. On réalisait donc un rapport de similitude égal à 1. On a vérifié, dans ces conditions, que les vitesses des points homologues des deux milieux sont, conformément à la théorie, dans le rapport des coefficients cinématiques de viscosité correspondants. Les divergences ne dépassent pas 6 pour 100, alors que les rapports des coefficients cinématiques de viscosité atteignent 300.

([1]) Sommerfeld, *Les atomes et les raies spectrales*, p. 568, t. 2 de la traduction française (Blanchard).

([2]) Séance du 6 avril 1925.

([3]) *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 1180; 178, 1924, p. 752 et 1516; 180, 1925, p. 99.

([4]) *Technique moderne*, 16, 1er mars 1924, p. 129.

La loi de Reynolds s'applique donc exactement. Ces résultats peuvent être utilisés dans la pratique; par exemple, pour déduire des mesures faites sur l'eau les coefficients concernant des corps de viscosité différente, comme par exemple les huiles de pétrole.

II. L'application simultanée de la loi de Reynolds et de celle de Reech [1] montre qu'en donnant aux dimensions homologues de deux modèles le rapport λ égal au rapport des coefficients cinématiques de viscosité élevé à la puissance 2/3, on réalise la similitude des deux mouvements comparés.

Nous l'avons vérifié en étudiant la vidange d'un réservoir de diamètre D par un tube cylindrique de diamètre d.

a. Comparaison de l'huile n° 2 et de l'huile n° 3 :

On a, pour l'huile n° 2,

$$D_2 = 8^{cm}, \qquad d_2 = 0^{cm},31,$$

et, pour l'huile n° 3,

$$D_3 = 28^{cm},4, \qquad d_3 = 1^{cm},1.$$

Les volumes recueillis en des temps dans un rapport $\sqrt{\lambda}$ doivent être dans un rapport λ^3. On a trouvé :

$$\frac{\text{volume de l'huile n° 3}}{\text{volume de l'huile n° 2}} = 44,2,$$

alors que $\lambda^3 = 44,7$.

b. Comparaison de l'eau et de l'huile n° 2 :

On a, pour l'eau,

$$D = 2^{cm},25, \qquad d = 0^{cm},069,$$

et, pour l'huile n° 2,

$$D'_2 = 28^{cm},4, \qquad d'_2 = 0^{cm},86.$$

On a trouvé :

$$\frac{\text{volume de l'huile n° 2}}{\text{volume de l'eau}} = 1900,$$

alors que $\lambda^3 = 1950$.

III. On sait que, dans les mouvements irrotationnels des fluides visqueux, Δ_u, Δ_v, Δ_w sont nuls; l'écoulement doit donc être indépendant de la viscosité. Nous avons cherché à vérifier ce résultat.

Comme, dans un vase, le mouvement à potentiel des vitesses semble impossible, nous avons étudié la vidange d'un récipient, muni d'un orifice à mince paroi de faible diamètre, afin de nous rapprocher des conditions d'appel d'un liqnide dans un milieu indéfini. Il faut toutefois remarquer que les dimensions de l'orifice ne doivent pas être non plus trop réduites, car alors l'influence des parois de cet orifice intervient.

Nous avons adopté, tout d'abord, un orifice horizontal à mince paroi, de dia-

---

(1) L. Escande, *Considérations générales sur la similitude dynamique des fluides incompressibles;* Privat, 1923.

mètre $1^{cm},5$ percé dans la partie inférieure d'un vase cylindrique de diamètre $28^{cm},4$. Sous une charge initiale de $71^{cm},5$, nous avons recueilli en 30 secondes : avec l'eau, $12^{l},75$; avec l'huile n° 3, $12^{l},97$.

D'autres expériences, portant sur un orifice de 3^{mm} de diamètre, percé dans un vase de 8^{cm} de diamètre, ont indiqué, au contraire, une divergence de l'ordre de 30 pour 100, entre l'huile n° 3 et l'eau. Cette divergence paraît due à l'influence prépondérante des parois de l'orifice.

MAGNÉTISME. — *Sur le sesquioxyde de fer magnétique.* Note de MM. **Henri Abraham** et **René Planiol**, présentée par M. Jean Perrin.

Le sesquioxyde de fer rouge (colcotar) n'est pas ferromagnétique. On sait cependant depuis longtemps que l'on peut obtenir des sesquioxydes plus ou moins magnétiques dans la calcination de certains sels ferriques.

Au cours de recherches sur l'isolement des corps ferromagnétiques, nous avons eu l'occasion d'effectuer la transformation systématique du colcotar en un sesquioxyde fortement ferromagnétique.

Le sesquioxyde rouge non magnétique est d'abord réduit vers 500° par de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone. A cette température, la réaction est rapide et s'arrête pratiquement d'une façon complète quand le produit solide est une magnétite Fe^3O^4. Avec l'oxyde de carbone, le rendement est de 100 pour 100, tout l'oxyde de carbone est transformé en gaz carbonique, et la poudre noire obtenue est de la magnétite pure.

Sans être pyrophorique, cette magnétite extrêmement divisée est très oxydable, mais l'oxydation peut donner à volonté du sesquioxyde rouge ou la variété ferromagnétique du sesquioxyde.

Pour obtenir la variété non magnétique, il suffit d'allumer dans l'air la magnétite pulvérulente, elle brûle comme de l'amadou et donne du colcotar non magnétique.

En chauffant au contraire cette magnétite dans un courant d'air à 200-250°, l'oxydation se produit lentement et sans incandescence. Dans ces conditions on ne revient pas au colcotar. Le produit obtenu est une poudre brune un peu jaunâtre, violemment ferromagnétique, dont le magnétisme est voisin de celui de la magnétite.

Le produit ainsi préparé, qui est du sesquioxyde pur, paraît être un corps bien défini qui serait la variété ferromagnétique de cet oxyde de fer.

C'est un corps parfaitement stable à la température ordinaire. Les produits préparés par nous depuis un an n'ont subi aucune altération.

Le retour au sesquioxyde rouge non magnétique ne s'obtient que par l'action d'une forte élévation de température. L'altération n'apparaît pas à 600°. Elle se produit lentement à 650°, et vers 700° la transformation en colcotar rouge non magnétique est rapide et complète.

Dans les faits antérieurement connus, il y a quelque indication que, aux deux variétés magnétique et non magnétique, du sesquioxyde de fer, pourraient correspondre deux séries distinctes de sels ferriques.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude des acides gras et des diacides au moyen des rayons X.* Note (¹) de M. **Jean-Jacques Trillat**, présentée par M. M. de Broglie.

I. Dans une précédente Note (²), j'ai montré quelle était l'influence, au point de vue de l'orientation, du support sur lequel s'effectue la cristallisation de certains corps organiques à longue chaîne. En particulier, lorsque des acides gras sont fondus sur une lame de verre, il y a orientation énergique de la molécule, et le spectre X obtenu par la méthode du cristal tournant fournit une série de raies fines et de raies floues. Les raies fines se déplacent régulièrement avec le nombre des CH^2 de la chaîne suivant une loi linéaire, comme l'ont montré Müller et Shearer (³).

II. J'ai constaté que l'on obtenait de bien meilleurs spectres en dissolvant les acides gras dans l'alcool, versant quelques gouttes de la solution sur une lame de verre propre, et laissant évaporer; l'orientation se fait bien plus régulièrement, et l'on obtient ainsi des couches de faible épaisseur agissant comme un cristal unique. Le spectre pris dans ces conditions ne montre plus que les raies fines correspondant à la longueur de la chaîne; les raies floues dues aux couches à cristallisation confuse ont complètement disparu. Le pouvoir réflecteur de telles couches est considérable, j'ai obtenu en trois quarts d'heure des spectres intenses allant jusqu'au septième ordre de réflexion, et dont les raies sont d'une grande finesse. On obtient encore des spectres avec des couches de 1^{μ} d'épaisseur, qui sont absolument invisibles à l'œil et correspondent à des poids de matière extraordinairement faibles.

A l'aide de cette nouvelle technique, j'ai obtenu pour la série des acides

(¹) Séance du 27 avril 1925.

(²) *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 280.

(³) Muller et Shearer, *Transactions of the Royal Society*, 123, 1923; p. 2083 et 3152.

gras, les résultats suivants, qui n'ont trait qu'aux grandes distances réticulaires :

Acide utilisé.	N. d'at. C.	d en Å Müller.	d en Å Trillat.	Δ $C^{n+2} - C^n$.
Acide stéarique	C^{18}	38,7	39,1	»
Acide palmitique..........	C^{16}	34,7	35,13	3,97
Acide myristique..........	C^{14}	32,2	31,14	3,99
Acide laurique...........	C^{12}	27,0	27,24	3,90
Acide caprique............	C^{10}	23,2	23,30	3,94
Acide caproïque	C^{8}	»	19,30	4,00

La méthode m'a permis de réaliser une analyse organique rapide d'un margarate de glycéryle. Ce corps, préparé par dégradation à partir de la stéarine, était supposé contenir un acide en C^{17}; après alcoolyse [1] et isolement des acides gras libres qu'il contenait, un spectre a été pris par la méthode du cristal tournant. En 35 minutes de pose, j'ai obtenu une double série de raies intenses, dont l'une correspondait exactement à l'acide stéarique, l'autre à l'acide palmitique; il est donc à présumer que le corps est un mélange de palmitate et de stéarate de glycéryle, et que l'acide en C^{17} qu'il devait contenir est un mélange des acides en C^{18} en C^{16}. On voit par là l'intérêt analytique de la méthode.

III. J'ai employé également la même méthode pour l'étude d'un certain nombre de diacides. Là, j'ai utilisé de préférence la fusion en couche mince pour l'orientation des microcristaux.

Les spectres obtenus sont beaucoup plus faibles que pour les acides gras, mais montrent néanmoins, outre des anneaux, une série de raies qui se déplacent avec le nombre des CH^2 de la chaîne.

Jusqu'ici, j'ai obtenu les résultats suivants :

Acide utilisé.	N. d'at. C.	Formule.	d en Å.	Δ $C^{n+2} - C^n$.	Points de fusion.
Acide succinique..	C^4	$CO^2H - (CH^2)^2 - CO^2H$	4,5	»	180°
Acide adipique....	C^6	$CO^2H - (CH^2)^4 - CO^2H$	7,0	2,5	148
Acide subérique...	C^8	$CO^2H - (CH^2)^6 - CO^2H$	9,3	2,3	140
Acide sébacique...	C^{10}	$CO^2H - (CH^2)^8 - CO^2H$	11,4	2,1	127

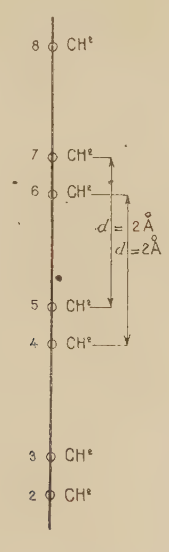
La variation est donc assez régulière, et du même ordre que pour les acides gras. La précision des mesures est d'ailleurs plus faible, les raies obtenues n'étant pas aussi fines que dans le premier cas.

J'ai enfin étudié deux diacides à nombre impair d'atomes de carbone, l'acide pimélique et l'acide azélaïque, qui m'ont donné les résultats suivants :

Acide pimélique...	C^7	$CO^2H-(CH^2)^5-CO^2H$	$d=7,6$ Å	$f=149$
Acide azélaïque....	C^9	$CO^2H-(CH^2)^7-CO^2H$	$d=9,6$ Å	$f=106$
			$\Delta=2,0$	

On constate ici aussi une différence de l'ordre de 2 Å pour deux groupes de CH^2 ajoutés. De plus, les acides impairs ne s'intercalent pas exactement au milieu des acides pairs; leur distance réticulaire est bien plus voisine de celle de l'acide pair immédiatement inférieur que celle de l'acide pair homologue supérieur. On peut d'ailleurs constater que les points de fusion des acides impairs ne s'intercalent pas non plus entre ceux des acides pairs. Pour les acides gras, Müller avait aussi trouvé un phénomène analogue.

On peut déduire de là que les chaînes de CH^2 ne peuvent pas être considérées comme formées de CH^2 également espacés. La distance comprise entre 2 CH^2 de même parité est toujours constante et de l'ordre de 2 Å; mais la distance comprise entre 2 CH^2 consécutifs n'est pas la moitié de celle-ci.



Si C^{2n+1} représente la parité d'un CH^2 de la chaîne, la distance $C^{2n+1}-C^{2n}$ est faible, tandis que la distance $C^{2n+2}-C^{2n+1}$ est grande, ce que l'on peut représenter par le schéma ci-dessus.

L'appareillage utilisé consiste en un tube à gaz en pyrex dû à M. Dau-

villier; ce tube, refroidi à l'eau et à l'air comprimé, peut supporter 10 à 15 milliampères sous 50000 volts; il fonctionnait pour tous ces essais avec une anticathode en fer (raie $K_\alpha = 1,92$ Å).

RADIOACTIVITÉ. — *Sur une nouvelle détermination du rapport des vitesses des deux groupes de rayons α émis par le dépôt actif du thorium.* Note de M. **Salomon Rosenblum**, présentée par M. J. Perrin.

Le but de ce travail a été de refaire une mesure précise du rapport des vitesses des deux groupes de rayons α émis par le dépôt actif du thorium.

On a employé la méthode photographique bien connue [1] : on reçoit sur une plaque sensible, en opérant dans le vide, un faisceau de particules α étroit et nettement délimité, dévié par l'action d'un champ magnétique constant, uniforme et très intense.

Dispositif expérimental. — Le dépôt actif du thorium se trouve sur les deux faces d'un biseau métallique taillé sur une lame de $0^{mm},5$ d'épaisseur; les faces du biseau ayant $0^{mm},7$ de largeur et 8^{mm} de longueur. Les rayons émis par le dépôt actif sont canalisés par deux fentes rectilignes, fines et parallèles.

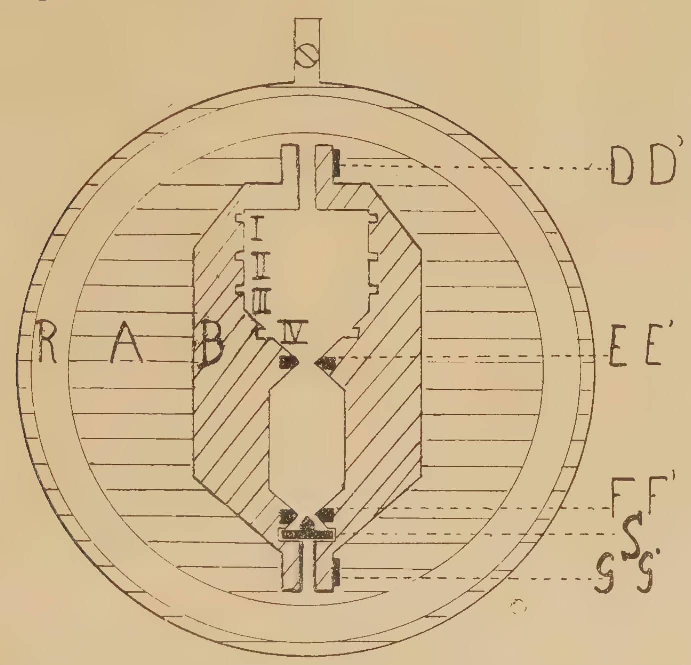
Un appareil a été construit permettant de supprimer le fond et le couvercle de la boîte à vide [1] couramment en usage et d'utiliser un entrefer plus petit ($8^{mm},5$). On réalise ainsi un champ plus homogène et presque deux fois plus intense. L'appareil consiste en un cylindre d'aluminium (A) de même diamètre que les pièces polaires (11^{cm}) et de 8^{mm} de profondeur. Sur ses bases sont appliquées deux rondelles en caoutchouc (R) graissées à la vaseline. Celles-ci sont, d'autre part, en contact avec les pièces polaires de l'électro-aimant. L'épaisseur des rondelles est de $1^{mm},3$.

Quand un fort courant passe dans les bobines de l'électro-aimant, l'armature fléchit légèrement, les pièces polaires se rapprochent et serrent les rondelles de caoutchouc rendant ainsi hermétiquement clos l'intérieur du cylindre. On peut réaliser alors à l'intérieur du cylindre un bon vide. (La pression est de l'ordre de $0^{m},001$ de mercure.) Pour un courant de 10 ampères dans les bobines, le champ obtenu est de 17000 gauss environ. L'intérieur du cylindre reçoit une pièce évidée en laiton (B) de 8^{mm}

---

[1] Irène Curie, *Détermination de la vitesse des rayons α du polonium* (*Comptes rendus*, 175, 1922, p. 220). — A.-B. Wood, *Phil. Mag.*, 6e série, 30, 1915, p. 702.

d'épaisseur, composée de deux parties : DEFG et D'E'F'G', rigoureusement symétriques. En écartant légèrement ces deux parties par l'introduction de feuilles métalliques minces entre D et D' et entre G et G' on peut réaliser deux diaphragmes EE' et FF'. En faisant varier l'épaisseur des feuilles on règle la largeur des fentes. [Si l'on met par exemple une feuille de $0^{mm},02$ près de G, la largeur de la fente FF' sera d'environ $0^{mm},2$, EE' de $0^{mm},1$.]



Les plaques photographiques peuvent être fixées dans diverses positions par un système de rainures (I, II, III, IV) et de ressorts en aluminium. La source S se trouve juste au-dessous du diaphragme FF'. Les pièces biseautées formant les diaphragmes sont en or et recouvertes d'une mince couche de paraffine. Comme limite inférieure de largeur des fentes, on peut atteindre $0^{mm},005$. Mais il n'y a pas d'intérêt à utiliser des fentes de dimensions inférieures à $0^{mm},02$, l'intensité des images photographiques étant alors trop faible. La fente inférieure a été plus large que la fente supérieure. Les temps d'exposition dans ces expériences ont été, en général, de 40 à 120 minutes, le sens du champ magnétique étant renversé après 20 à 60 minutes. Des impressions nettes étaient déjà obtenues après une exposition de 5 à 10 minutes.

Résultat. — Dans plusieurs expériences successives effectuées en faisant varier les positions de la plaque ainsi que l'intensité du champ (15000 à 18000 gauss correspondant à 5 à 10 ampères) la valeur trouvée pour le rapport des vitesses des rayons α du thorium C et C' a été 1,209 (4). J'estime que la précision obtenue sur le nombre est de 0,1 pour 100. Si l'on introduit la correction due à l'augmentation de la masse des particules avec la vitesse, qui est d'ailleurs dans la limite des erreurs expérimentales, on arrive à 1,210 (3).

D'après les valeurs les plus récentes des parcours des rayons α indiquées par M. Henderson et H. Geiger [1] à la température de 15°, et la pression normale, on peut admettre pour

$$\text{Th C} = 8^{\text{cm}},62,$$
$$\text{Th C}' = 4^{\text{cm}},78.$$

D'où, pour la racine cubique du rapport de ces nombres, 1,217, valeur qui concorde à la précision de 0,6 pour 100 avec celle du rapport des vitesses donné.

CHIMIE MATHÉMATIQUE. — *Affinité.* Note [2] de M. **Th. De Donder**, présentée par M. Le Chatelier.

1. Le théorème de la chaleur non compensée de Clausius peut s'écrire

$$dA = T\,dS - dQ \geq 0 \tag{1}$$

où dQ est la chaleur reçue par le système pendant la transformation considérée; où T est la température absolue du système au moment considéré; où S est l'entropie de ce système.

Enfin dA représente la chaleur non compensée ou l'*affinité* [3] dépensée par le système pendant la transformation considérée. En vertu de (1), la différentielle dA ne sera jamais négative. Si nous prenons le temps t comme variable indépendante, $A = A(t)$ sera, *pour chaque transformation considérée*, une fonction croissante ou constante.

---

(1) G.-H. Henderson, *Phil. Mag.*, 2, 1921 p. 538. — H. Geiger, *Zeit. für Physik*, 8, 1922, p. 45.

(2) Séance du 27 avril 1925.

(3) Nous avons identifié la chaleur non compensée de Clausius avec l'*affinité* physico-chimique, dans une Note publiée dans le *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique* (*Cl. des Sc.*), 5e série, 8, 1922, p. 197 à 205.

2. Pour plus de simplicité, limitons-nous ici à l'étude des transformations irréversibles d'un système à *une* phase, effectuant la réaction chimique

$$(2)\qquad m_\gamma - m_\gamma^0 = \nu_\gamma M_\gamma \xi \qquad (\gamma = 1, 2, \ldots, c),$$

où m_γ est la masse du constituant γ; où ν_γ sont les coefficients molaires; où M_γ sont les masses molaires; où ξ est une variable auxiliaire, figurée sur axe dirigé de gauche à droite; au début de la réaction, ξ vaut zéro. Les constituants dont les coefficients molaires sont *positifs* seraient dits *de droite*, et leurs indices seront désignés par le symbole γ'; les constituants dont les coefficients molaires sont *négatifs* seront dits *de gauche*, et leurs indices seront désignés par le symbole γ''; on aura donc : valeur absolue $|\nu_{\gamma''}| \equiv -\nu_{\gamma''}$.

3. Pendant la réaction (2), les variables p, T et ξ définissant *l'état* du système peuvent s'exprimer au moyen de l'unique variable indépendante ξ. De même l'affinité A devient fonction de ξ, et l'on pourra poser, pour la dérivée de A par rapport à ξ,

$$(3)\qquad \mathcal{A} = \frac{dA}{d\xi}.$$

Nous dirons que $\mathcal{A}$ est l'*affinité spécifique* du système, à l'instant considéré.

L'état du système peut être défini au moyen de variables p, T, ξ; ou bien V, T, ξ; ou bien p, S, ξ; ou bien V, S, ξ; etc. Désignons par U l'énergie interne du système; par $\psi \equiv U + pV$ son enthalpie; par $F \equiv U - TS$ son énergie libre; par $H \equiv U - TS + pV$ son potentiel thermodynamique; etc.

D'où [1]

$$(4)\qquad \mathcal{A} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{V,T} = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi}\right)_{p,S} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{V,S}$$

Théorème. — *L'affinité spécifique $\mathcal{A}$ d'un système est fonction de l'état du système; elle ne dépend pas de la transformation que le système effectue.*

Posons

$$(5)\qquad \mathcal{A}' \equiv -\sum \nu_{\gamma'} M_{\gamma'} \left(\frac{\partial H}{\partial m_{\gamma'}}\right)_{p,T} \quad \text{et} \quad \mathcal{A}'' \equiv -\sum |\nu_{\gamma''}| M_{\gamma''} \left(\frac{\partial H}{\partial m_{\gamma''}}\right)_{p,T};$$

d'où

$$(6)\qquad \mathcal{A} = \mathcal{A}' - \mathcal{A}''.$$

4. Grâce à l'affinité spécifique $\mathcal{A}$, on obtient *la généralisation* suivante

---

[1] Les indices placés au bas des parenthèses indiquent, comme d'habitude, que ces quantités demeurent *constantes* pendant la dérivation *partielle* considérée.

des théorèmes de Van't Hoff et de Le Chatelier :

$$(7)\qquad \left(\frac{\partial \frac{\mathcal{A}}{T}}{\partial T}\right)_{V,\xi} = -\frac{r_{VT}}{T^2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \frac{\mathcal{A}}{T}}{\partial T}\right)_{p,\xi} = \frac{-r_{pT}}{T^2},$$

où

$$(7')\qquad r_{VT} \equiv -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{V,T} \quad \text{et} \quad r_{pT} \equiv -\left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi}\right)_{pT}.$$

En intégrant les équations (7) de T^0 à T, en laissant respectivement V, ξ ou p, ξ constants, on obtiendra deux expressions de $\frac{\mathcal{A}}{T}$.

En partant de (5), on trouverait, de même,

$$(8)\qquad \left(\frac{\partial \frac{\mathcal{A}'}{T}}{\partial T}\right)_{V,\xi} = -\frac{r'_{VT}}{T^2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \frac{\mathcal{A}'}{T}}{\partial T}\right)_{p,\xi} = \frac{-r'_{pT}}{T^2},$$

où

$$(8')\qquad r'_{VT} \equiv -\sum_{\gamma'} \nu_{\gamma'} M_{\gamma'} \left(\frac{\partial U}{\partial m_{\gamma'}}\right)_{VT} \quad \text{et} \quad r'_{pT} \equiv -\sum_{\gamma'} \nu_{\gamma'} M_{\gamma'} \left(\frac{\partial \psi}{\partial m_{\gamma'}}\right)_{pT}.$$

On aura des relations analogues pour $\mathcal{A}''$.

5. Les *dérivées partielles* de l'affinité spécifique peuvent s'écrire :

$$(9)\qquad \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial p}\right)_{T\xi} = -\Delta_{pT}, \qquad \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T}\right)_{p\xi} = \frac{1}{T}(-r_{pT} + \mathcal{A}), \qquad \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi}\right)_{pT} = -\Sigma_{pT},$$

où [1]

$$(9')\qquad \Delta_{pT} \equiv \sum_{\gamma} \left(\frac{\partial V}{\partial m_{\gamma}}\right)_{pT} \nu_{\gamma} M_{\gamma}, \qquad \Sigma_{pT} \equiv -\sum_{\gamma_1 \gamma_2} \frac{\partial^2 H}{\partial n_{\gamma_1} \partial n_{\gamma_2}} \left(\frac{\nu_{\gamma_1}}{n_{\gamma_1}} - \frac{\nu_{\gamma_2}}{n_{\gamma_2}}\right)^2 n_{\gamma_1} n_{\gamma_2}.$$

Le symbole n_{γ_1} représente le nombre de moles du constituant $\gamma_1 (\gamma_1 = 1, \ldots, c)$ contenues dans le système.

6. Considérons une transformation *isoaffine* définie par $\mathcal{A} = \mathcal{A}_{(0)}$, où $\mathcal{A}_{(0)}$ représente une constante. De cette dernière équation, tirons $\xi_{(0)} = \xi_{(0)}(p, T)$. En différentiant totalement l'équation $\mathcal{A} = \mathcal{A}_{(0)}$, on obtiendra enfin la *généralisation* suivante *des théorèmes de Van't Hoff et de Le Chatelier :*

$$(10)\qquad \left(\frac{\partial \xi_{(0)}}{\partial T}\right)_p = \frac{r_{pT}}{T\Sigma_{pT}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \xi_{(0)}}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta_{pT}}{\Sigma_{pT}}.$$

---

[1] Pour le calcul de Σ_{pT}, voir notre Note : *Transformations physiques et chimiques des systèmes de Gibbs* (*Bull. Acad. Roy. Belg.*, 5e série, 6, 1920, p. 315 à 328).

Dans le cas où le système est en équilibre, on retrouve ainsi la généralisation que j'ai indiquée antérieurement ([1]).

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude quantitative de la protection réalisée dans une solution colloïdale par l'introduction d'un électrolyte en quantité trop faible pour entraîner la floculation.* Note ([2]) de M. **A. Boutaric** et Mlle **G. Perreau**, présentée par M. Daniel Berthelot.

1. Nous avons indiqué antérieurement ([3]) que l'addition à une solution colloïdale ou à une suspension de petites quantités d'un électrolyte peut protéger cette solution contre l'action floculante de fortes doses du même électrolyte. Nous nous proposons de préciser ici cet effet.

2. La courbe qui traduit les variations de la durée de floculation d'une solution colloïdale en fonction de la quantité d'électrolyte floculant présente une asymptote parallèle à l'axe des temps dont l'abscisse définit la quantité maxima d'électrolyte qu'on puisse ajouter à la solution colloïdale sans en provoquer la floculation.

Considérons une suspension de gomme-gutte A contenant $0^g,435$ de gomme-gutte par litre. A 25^{cm^3} de cette suspension, ajoutons 25^{cm^3} d'une solution renfermant n centimètres cubes d'une liqueur centinormale de H^2SO^4. Représentons en a (*fig.* 1) la courbe des durées de floculation.

Répétons les mêmes expériences sur la même suspension de gomme-gutte qu'on a, un temps θ auparavant, traité par H^2SO^4 de manière que 25^{cm^3} de suspension renferment $2^{cm^3},5$ de $H^2SO^4\,\frac{N}{100}$; la courbe b représente les durées de floculation de cette suspension traitée B en fonction de n.

L'ensemble des courbes a et b montre nettement : 1° que pour les mêmes quantités de l'agent floculant, la durée de floculation de la suspension traitée B est supérieure à celle de la suspension non traitée A; 2° que l'abscisse β de l'asymptote relative à la courbe b est supérieure à l'abscisse α de l'asymptote relative à la courbe a, d'où il résulte que la suspension traitée B peut supporter sans floculer une quantité β de H^2SO^4 supérieure à la quantité α que peut supporter la suspension non traitée A. La différence $\beta - \alpha$ peut être prise comme mesure de la protection réalisée;

([1]) *Loc. cit.*, éq. (38) et (39).

([2]) Séance du 27 avril 1925.

([3]) A. Boutaric et Mlle G. Perreau, *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 46.

3° nous avons étudié, pour diverses solutions colloïdales et suspensions, comment varie cet effet de protection $\beta - \alpha$ en fonction de la quantité

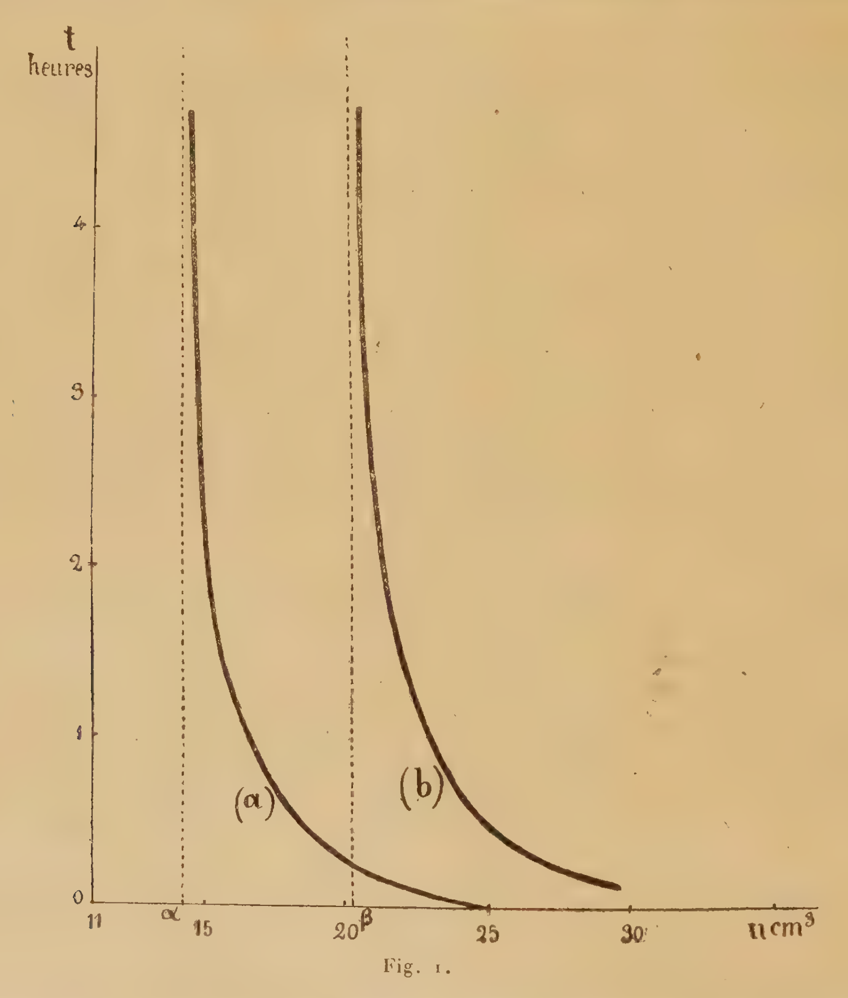


Fig. 1.

d'électrolyte q préalablement introduite dans la solution colloïdale ou la suspension et du temps θ qui s'est écoulé depuis cette introduction.

a. La figure 2 représente les résultats pour un sol de sulfure d'arsenic traité par LiCl, 11 jours après l'addition au sol du chlorure de lithium destiné à le protéger. On a porté en ordonnées les valeurs de $\beta - \alpha$ et en abscisses le nombre q de centimètres cubes d'une solution de LiCl 0,306 N contenue dans 100^{cm^3} du sol préparé. On voit que l'effet de protection augmente d'abord avec la quantité de LiCl introduite, passe par un optimum pour une certaine concentration, puis s'atténue.

Sur la figure 3, on a représenté la variation de $\beta - \alpha$ pour le sol préparé avec la quantité de LiCl qui correspond à l'optimum de protection en fonc-

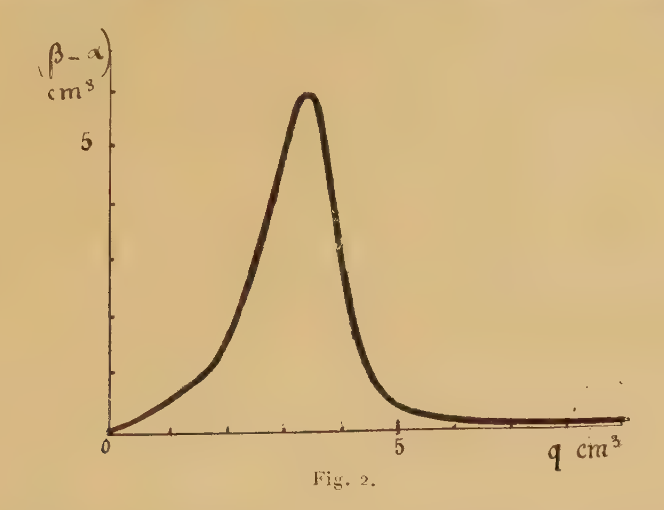


Fig. 2.

tion, du temps θ qui s'est écoulé entre la floculation et l'introduction du chlorure de lithium protecteur. L'effet de protection augmente d'abord en fonction du temps, passe par un optimum et s'atténue ensuite.

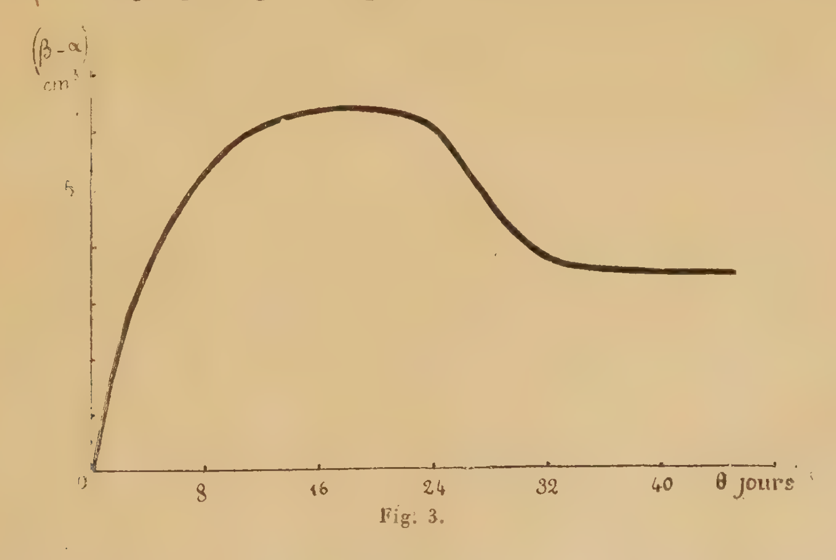


Fig. 3.

b. Dans d'autres cas, par exemple pour la gomme-gutte traitée par H^2SO^4, l'effet de protection augmente constamment lorsque croît la quantité d'électrolyte ajoutée. On peut assimiler ce cas au précédent en supposant que la protection optima serait réalisée pour une quantité d'électrolyte

supérieure à la quantité maxima que peut supporter sans floculer la suspension non traitée.

La variation de l'effet de protection en fonction du temps qui s'est écoulé à partir du moment où a été introduit l'électrolyte protecteur a toujours sensiblement la même allure : l'effet de protection va d'abord en s'accentuant, passe par un optimum au bout d'un certain temps, et décroît ensuite.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les traitements thermiques de certains laitons au nickel.* Note de M. **Léon Guillet**, présentée par M. Le Chatelier.

J'ai montré précédemment [1] que la trempe des laitons $\alpha + \beta$ n'apportait pas de variations importantes dans leurs propriétés mécaniques, bien que la constitution varie nettement, par suite de la formation d'une solution solide unique. D'autre part, mes recherches ont indiqué l'intérêt industriel que présente la trempe des laitons à l'étain, par suite de la disparition d'un constituant spécial qui les caractérise et qui apporte de la dureté et de la fragilité [2]. J'ai entrepris une étude systématique des traitements thermiques des laitons au nickel, dont j'ai étudié les propriétés et la constitution à l'état laminé ou écroui.

Je désire attirer de suite l'attention sur certains phénomènes très particuliers présentés par les trois types suivants d'alliages choisis pour leurs titres fictifs croissants :

	Type I.	Type II.	Type III.
Cu	33,16	40,70	25,55
Ni	25,97	23,83	31,31
Zn	39,82	35,05	42,44
Pb	0,11	Traces	Traces
Fe	0,91	0,34	0,39
Total	99,97	99,92	99,69

La détermination de la dureté à la bille a donné les résultats suivants :

(1) *Revue de Métallurgie*, 1, 1914, p. 1128.
(2) *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 1038.

Traitement du métal.	Type I.	Type II.	Type III.
Brut de coulée en sable	285	235	251
Recuit à 850° avec refroidissement très lent (¹)	161	223	212
Trempé à 850° dans l'eau à 20°	223	115	313
» » à l'air	329	217	307
» » à l'eau, revenu à 200° durant 30 minutes	223	110	317
» » à l'eau, revenu à 400° » »	269	177	307
» » à l'eau, revenu à 600° » »	202	186	255
» » à l'air, revenu à 200° » »	336	238	311
» » à l'air, revenu à 400° » »	342	250	302
» » à l'air, revenu à 600° » »	257	192	265

Les points de transformation, déterminés à l'appareil Saladin Le Chatelier ([a]) et au dilatomètre Chévenard ([b]) sont les suivants :

Traitement du métal.		Type I.		Type II.		Type III.	
		([a]).	([b]).	([a]).	([b]).	([a]).	([b]).
Brut de coulée en sable	Échauffement...	rien	rien	590°	590°	rien	rien
	Refroidissement.	650°	610°	580°	580°	710°	710°
Trempé à l'eau à 850°	Echauffement...	100,580,700°	250 à 650°	100,500°	100,500°	100,650°	650°
	Refroidissement.	625°	610°	580°	580°	700°	700°

Les différents traitements apportent dans la microstructure de ces alliages des transformations profondes que l'on peut résumer de la façon suivante :

Traitement du métal.	Type I.	Type II.	Type III.
Brut de coulée en sable...	Solution solide.	Solution solide.	Solution solide. Constituant spécial.
Recuit avec refroidissement très lent	Eutectoïde très net.	Eutectoïde très net.	Eutectoïde très net.
Trempé à l'eau à 850°	Solution solide avec fers de lance.	Solution solide unique.	Plages de Martensite.
Trempé à l'air à 850°	Solution solide unique.	Sol^on solide et fers de lance.	Plages de Martensite.
Revenu après trempe à l'eau ou à l'air	Aucune transformation sensible lorsque la température du revenu est inférieure à 600°.		

Conclusions. — De ces observations, on peut conclure que ces très curieux alliages présentent les phénomènes suivants :

1° Simplement coulés, ils sont hypertrempés ;

2° Recuits et refroidis très lentement, ils présentent la structure d'un eutectoïde.

(¹) A raison de 13° à l'heure.

3° La trempe à l'eau donne de l'hypertrempe pour les deux premiers alliages et de la martensite dans le troisième.

4° La trempe à l'air est nettement plus durcissante que la trempe à l'eau pour les deux premiers alliages, alors que le microscope ne décèle pas toujours de la martensite.

5° Le revenu apporte une augmentation de dureté, notable surtout dans les produits hypertrempés.

6° Enfin, les courbes de chauffage et de refroidissement montrent sur ces alliages, trempés à l'eau, un phénomène qui n'a encore jamais été indiqué et dont je continue l'étude : il y a une absorption très nette de chaleur à 100°, cette transformation est toujours accusée par la courbe thermique : elle l'est parfois par la courbe dilatométrique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'absorption ultraviolette en fonction de P_H de quelques acides organiques envisagés à la manière d'indicateurs ultraviolets.* Note [1] de M. **Fred Vlès** et Mlle **Madeleine Gex**, présentée par M. Jean Perrin.

On sait qu'un certain nombre d'acides organiques ont des spectres ultraviolets qui ne sont pas identiques à ceux de leurs sels. L'absorption de ces corps devient donc selon toute vraisemblance une fonction du P_H et doit être étudiée en tenant compte de cette variable. Nous avons tenté à cet effet d'examiner les acides organiques *en les traitant à la manière d'indicateurs ultraviolets*, et en leur appliquant les méthodes utilisées dans le spectre visible pour l'étude des indicateurs colorés (détermination des constantes apparentes de dissociation, erreur saline, etc.). Nous avons employé en particulier le rapport φ de deux absorptions de longueurs d'ondes différentes, rapport dont les propriétés en fonction du P_H ont fait le sujet d'une Note précédente [2].

1. *Acide oxalique :* Solutions préparées à partir d'oxalate de Na, de l'ordre de 5 pour 1000 dans l'eau distillée, les P_H obtenus par HCl ou NaOH, mesures potentiométriques à l'électrode d'H contre pile au calomel saturée. Examen ultraviolet suivant les données déjà décrites [3].

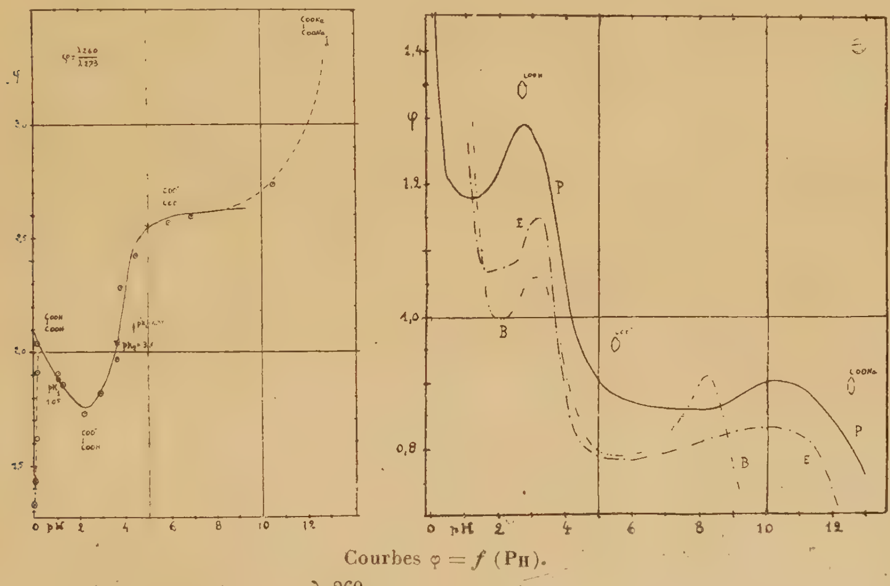
---

(1) Séance du 27 avril 1925.

(2) F. Vlès, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 584.

(3) F. Vlès et Mlle M. Gex, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 140. — *Les matières grasses*, n° 203, 15 mars 1925, p. 7107.

Le spectre oxalique est formé d'une grande bande progressive, allant de l'extrémité de l'ultraviolet utilisable jusque vers λ 350, décomposable en une série de contreforts successifs ($\lambda^{m\mu}$ = 230, 255, 260, 272, 284, 298, 320, 345). Le rapport $\varphi = \frac{\lambda\ 260}{\lambda\ 273}$ montre en fonction du P_H une courbe anormale analogue à celles d'indicateurs comme le cristalviolet, avec une boucle entre P_H 3 et P_H 1, et une seconde inverse entre P_H 1 et P_H 0. Les différentes portions de la courbe de P_H 1 à P_H 13 sont interprétables *a priori* en supposant 5 constituants possibles successifs, n'ayant pas les mêmes caractéristiques d'absorption : la molécule d'acide oxalique indissociée, les 2 anions mono et divalent, et finalement vers les très forts P_H l'ion



Courbes $\varphi = f\ (P_H)$.

A gauche : acide oxalique, $\varphi = \frac{\lambda\ 260}{\lambda\ 273}$, $P_{K_2} = 3{,}6$, $P_{K_1} = 1{,}05$. ———— Courbe calculée.

A droite : acide benzoïque, $\varphi = \frac{\lambda\ 273}{\lambda\ 261}$. Solutions dans : P, tampons phosphates; B, tampons borates; E, eau.

COONa — COO^- et la molécule indissociée $(COONa)^2$. Le calcul de φ avec les conditions d'équilibre des acides divalents rend compte de la portion de la courbe comprise entre P_H 0,2 et P_H 8, portion qui n'est donc qu'une courbe de neutralisation de l'acide; il ne rend pas compte de la première branche inférieure à P_H 0,2 ni de la portion supérieure à P_H 8; il est possible que celle-ci relève du jeu d'un produit de solubilité entre NaOH qui est déjà à fortes concentrations, et l'oxalate de Na. L'équation d'équi-

libre impose, pour cadrer avec les valeurs expérimentales, les valeurs des constantes apparentes de dissociation $pK_2 = 3,6$ [la conductivité donnant $pK_2' = 4,31$, Scudder [1]] et $pK_1 = 1,05$.

2. *Acide benzoïque :* Etudié à concentration de 5.10^{-3} mol. gr par litre dans des solutions aqueuses d'HCl ou de NaOH, ou dans les tampons phosphate ou borate classiques.

Le spectre de l'acide benzoïque montre dans ces conditions sept bandes plus ou moins nettement différenciées ($\lambda^{m\mu} \leqq 245$, 250, 261, 266, 273, 278, 285) qui varient avec le P_H de la solution, les bandes λ 272 et 250 croissant et les bandes λ 261 et 266 décroissant vers les P_H bas. L'étude des rapports φ pour λ 273/261, 273/256, 273/250 a fourni pour l'acide benzoïque, quoique monovalent, une courbe aussi compliquée que pour l'acide oxalique. Une portion médiane à allure de courbe de neutralisation se place au voisinage de la constante P_K, et est calculable à partir de l'équation classique de dissociation, laquelle impose une constante apparente de l'ordre de 3,6 à 3,8 (conductivité 4,15) [1]; par contre des deux côtés de cette région se placent des anomalies en boucles doubles. Les courbes dans les divers excipients sont du même type mais offrent des décalages (sur φ à P_H constant vers $P_H 3$, et sur P_H et φ entre P_H 8 et P_H 11). Le décalage ne paraît pas en première approximation une fonction nette de la concentration saline de l'excipient [2].

Tout se passe donc comme si dans l'échelle des P_H l'acide benzoïque pouvait donner naissance à 4 ou 5 constituants; 3 sont évidents : la molécule benzoïque indissociée et l'ion benzoïque en équilibre au voisinage de P_K; aux P_H très forts, la molécule de benzoate de Na indissociée. Restent les constituants responsables de la grande boucle sur P_H 1-2, l'ascension vers $P_H 0$, et la boucle éventuelle vers P_H 8-10. Avec la constitution attribuée à l'acide benzoïque, il est difficile d'interpréter l'existence de ces composants supplémentaires sans faire appel à des réactions pour le moment très hypothétiques : on pourrait par exemple envisager en fonction

---

(1) Scudder, *Ionization constants of organic compounds*. New-York, van Nostrand, 1914.

(2) Si les écarts que montrent les acides oxalique et benzoïque entre les constantes apparentes obtenues par voie optique et les mêmes constantes déterminées classiquement par conductivité ne relèvent pas de simples phénomènes d'erreur saline, il semble que l'on devrait pour les interpréter faire appel par exemple, comme dans le cas des indicateurs colorés, à des phénomènes de tautomérie.

du P_H une modification du carboxyle donnant naissance à des orthoformes (analogues au phénylchloroforme); ou peut-être même éventuellement supposer une intervention du noyau benzénique lui-même, dont les valences propres entreraient en jeu dans certaines conditions d'activité. Des essais sommaires laissent d'ailleurs entrevoir que des solutions aqueuses de benzène pur n'ont peut-être pas un spectre indépendant du P_H.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des δ-dicétones acycliques.* Note [1] de M. E.-E. **Blaise** et de Mlle M. **Montagne**, transmise par M. Haller.

Dans une Note antérieure [2], l'un de nous a montré que la condensation des dérivés organomagnésiens avec la tétréthydiamide glutarique constitue la première méthode connue permettant de préparer les δ-dicétones acycliques. Nous avons déjà signalé cependant que cette réaction est anormale en ce qu'elle s'effectue avec dégagement gazeux, et mentionné en outre la production de composés autres que les δ-dicétones. La présente Note se rapporte à l'étude complète de la réaction.

La condensation de C^2H^5MgBr avec la tétréthyldiamide glutarique donne le dipropionylpropane avec un rendement de 20 à 30 pour 100. Après avoir séparé la dicétone, on obtient une huile qui, distillée dans le vide, fournit une fraction assez abondante, passant de 155 à 160° sous 14mm. Cette fraction est un mélange de deux corps, tous deux cétoniques, et qu'on ne peut séparer que sous forme de semicarbazones.

L'une de ces semicarbazones cristallise dans l'eau en gros prismes hydratés et qui s'effleurissent à l'air; dans le benzène elle cristallise en fines aiguilles anhydres fondant à 126-127°. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle régénère le composé cétonique correspondant, sous forme d'un liquide bouillant à 163° sous 14mm, et qui n'est autre que la diéthylamide de l'acide γ-propionylbutyrique $C^2H^5CO(CH^2)^3 - CON(C^2H^5)^2$. En effet, par hydratation au moyen de l'acide bromhydrique, on obtient de la diéthylamine, de l'acide γ-propionylbutyrique et de la méthyldihydrorésorcine.

L'acide fond à 49-50° et a été identifié par sa semicarbazone et sa *p*-nitrophénylhydrazone avec celui qu'ont obtenu antérieurement Blaise et

(1) Séance du 27 avril 1925.

(2) *Comptes rendus*, **173**, 1923, p. 313.

Maire [1]. Quant à la méthyldihydrorésorcine, elle provient évidemment de la cyclisation de l'acide δ-cétonique, sous l'influence de l'acide bromhydrique, fait assez curieux et non encore signalé. Cette méthyldihydrorésorcine a d'ailleurs été déjà décrite par Blaise et Maire (*loc. cit.*).

La formation du composé $C^2H^5CO(CH^2)^3 - CON(C^2H^5)^2$ s'explique très naturellement; une seule fonction diéthylamide a été attaquée par le dérivé organomagnésien, l'autre étant restée intacte.

L'autre semicarbazone fond à 90°. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle régénère le dérivé cétonique correspondant qui possède en même temps les propriétés d'une base faible et constitue un liquide bouillant à 161° sous 17^{mm}. Cette base n'est pas titrable en milieu aqueux, mais donne un picrate très bien défini, fondant à 106-107°. Elle répond à la formule $C^{15}H^{31}NO$. Le seul atome d'azote contenu dans cette molécule n'y est plus à l'état amide mais à l'état amine. Quant à l'oxygène, il y existe sous la forme cétone.

Ces faits conduisent à la constitution suivante :

$$C^2H^5CO - (CH^2)^3 - C(C^2H^5)^2 - N(C^2H^5)^2$$

et c'est là le point le plus intéressant de cette étude. On voit en effet que, sous l'influence du dérivé organométallique, une des fonctions amide dans le corps initial est passée à l'état amine :

$$- CON(C^2H^5)^2 + 2C^2H^5MgBr \rightarrow - C(C^2H^5)^2N(C^2H^5)^2,$$

tandis que l'autre fonction amide subit la transformation normale en cétone. Une telle transformation a déjà été observée par Bouveault [2], mais le mécanisme reste à éclaircir et nous nous réservons de développer d'une manière générale l'étude de cette réaction.

Quant à la constitution de l'aminocétone que nous avons obtenue, elle est vérifiée par le fait que ce corps, traité par l'anhydride acétique à l'ébullition, se dédouble en une cétone éthylénique et amide acétique de la diéthylamine.

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 3, 1908, p. 413.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 31, 1904, p. 1523.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hexabromure de diacétylène.* Note de MM. **Lespieau** et **Charles Prevost**, présentée par M. Ch. Moureu.

Ayant réussi à préparer du diacétylène, nous en avons profité pour essayer d'éclaircir une question restée pendante entre Sabanejew, Noyes et Willstätter.

Reboul avait observé que le gaz obtenu en attaquant l'acétylure cuivreux par l'acide chlorhydrique, lorsqu'on le recueille dans le brome, fournit, en outre du tétrabromure d'acétylène, une faible quantité de cristaux. Sabanejew ayant analysé ceux-ci trouva qu'ils répondaient à la formule

$$C^4H^2Br^6,$$

et, comme ils ne fixent pas le brome, il admit qu'ils dérivaient du cyclobutane. Il leur attribua la constitution suivante :

$$\begin{array}{ccc} CBr^2 & — & CHBr \\ | & & | \\ CHBr & — & CBr^2 \end{array}$$

D'après lui, un peu d'acétylène aurait fourni de l'acétylène monobromé, qui se serait polymérisé en un dibromocyclobutadiène, lequel aurait fixé deux atomes de brome. Il donna, comme point de fusion de ce corps, 172-174°.

Noyes ayant remarqué que ces cristaux qui, d'après lui, fondent à 183°,5 (corrigé), ne s'obtiennent que si l'acétylure a subi une action oxydante, pensa que ce dérivé cuivreux, sous cette action, pouvait fournir un peu du dérivé cuivreux du diacétylène. Le bromure cristallisé proviendrait de la présence de ce carbure. Bien que non saturé, il ne fixerait plus le brome parce que déjà très chargé en atomes de ce métalloïde. Nous n'avons pas vu qu'il développe sa formule, mais, d'après Willstätter, il aurait choisi la suivante :

$$CHBr^2 — CBr^2 — CBr = CHBr.$$

Willstätter ayant attaqué par le brome, habituellement en présence de poudre de fer, deux cyclobutanes bromés (le 1.2-dibromo et le 1.1.2.2-tétrabromo), obtint aussi un composé $C^4H^2Br^6$ et trouva qu'il présentait les propriétés du corps décrit par Sabanejew, sauf qu'il fondait à 186°,5 (corrigé). Ne voyant pas que, dans cette attaque, la chaîne fermée puisse s'ouvrir pour donner un corps répondant à la formule de Noyes, il adopta

la suivante :

$$\begin{array}{l} CHBr - CBr^2 \\ \;| \qquad\quad | \\ CHBr - CBr^2 \end{array}$$

La première question à résoudre était celle-ci : l'hypothèse de Noyes est-elle exacte, le diacétylène donne-t-il un hexabromure fondant vers 183°. Pour le savoir nous avons envoyé de ce carbure dans du chloroforme contenant du brome, sans refroidir. Le liquide s'est échauffé et il s'est fait un dépôt de cristaux; la quantité de ceux-ci a augmenté quand on a chassé le solvant au bain-marie, mais ils sont restés imprégnés d'un liquide à odeur camphrée, non volatil à 100°. Ces cristaux, qui contiennent bien six atomes de brome, ne fixent pas cet halogène; après essorage et recristallisation par refroidissement de leurs solutions dans l'acide acétique bouillant, ils ont fondu au tube capillaire à 183°,5 soit 186°,5 corrigé. L'hypothèse de Noyes est donc justifiée.

Ces cristaux sont-ils identiques à ceux de Willstätter? Oui, car, outre l'identité des points de fusion, comme ces derniers ils cristallisent par évaporation de leurs solutions benzéniques en tables formant des losanges, souvent transformés en hexagones par des troncatures sur deux sommets opposés.

Mais malgré l'autorité de Willstätter, nous ne pouvons accepter la formule cyclique qu'il propose, parce que nous avons observé que l'hexabromure, traité par la poudre de zinc et l'alcool, régénère facilement le diacétylène; il nous semble plus naturel d'admettre que la chaîne d'un cyclobromobutane puisse s'ouvrir sous l'action du brome que sous celle du zinc dans l'alcool. D'ailleurs Willstätter a lui-même observé l'ouverture du 1.2-dibromocyclobutane par le brome.

La constitution de l'hexabromure, s'il est bien comme nous le pensons, linéaire et éthylénique, pourrait être décelée par l'ozone, mais nous n'en possédons pas assez pour entreprendre cette étude.

Une hypothèse nous paraît devoir être envisagée, celle d'une formule

$$(\alpha) \qquad CHBr^2 - CBr = CBr - CHBr^2.$$

Le diacétylène, possédant deux triples liaisons conjuguées, donnerait en fixant quatre atomes de brome soit un bromure

$$CHBr = CBr - CBr = CHBr,$$

soit peut-être

$$CHBr^2 - C \equiv C - CHBr^2,$$

et une nouvelle addition d'halogénure conduirait, dans les deux cas à un composé ayant la formule (α).

On y arriverait aussi en partant du tétrabromobutane de Willstätter, en imaginant que celui-ci perd deux molécules d'acide bromhydrique, et s'ouvre ensuite par action du brome, car alors on aurait le tétrabromure érythrénique écrit quelques lignes plus haut. (Willstätter avait constaté, dans son attaque par le brome, la formation de ces deux molécules d'hydracide, mais il l'avait attribué à un phénomène de substitution.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation synthétique des homologues du chlorure de benzyle.* Note de M. **Marcel Sommelet**, transmise par M. A. Béhal.

Dans une Note précédente [1], j'ai fait connaître un procédé synthétique de préparation du chlorure de benzyle et de ses homologues qui consiste à faire réagir l'oxyde de méthyle monochloré sur les hydrocarbures benzéniques sous l'action condensante du chlorure stannique :

$$Ar.H + CH^3O.CH^2Cl = Ar.CH^2Cl + CH^3OH.$$

J'ai signalé, en dehors de l'obtention du chlorure de benzyle lui-même, celle des dérivés monochlorométhylés du toluène et des trois xylènes.

Ce procédé, qui ne met en œuvre que des composés définis, conduit rapidement à des produits purs, mais il a le défaut de fournir des rendements qui, pour suffisants qu'ils puissent être pour être pratiques, ne dépassent guère 35 à 40 pour 100 de la valeur théoriquement prévue. Ce résultat est dû à ce que la transformation ne se limite pas à la production du dérivé monochlorométhylé.

Dans le but de fixer la nature des composés qui prennent naissance de façon accessoire, j'ai examiné spécialement le cas de la condensation de l'oxyde de méthyle chloré avec le toluène et j'ai constaté qu'il se forme, à côté du chlorométhyltoluène, un dichlorométhyltoluène, du *p-p*-ditolylméthane et un dérivé chlorométhylé de ce dernier.

Quand on a séparé le chlorométhyltoluène par distillation sous pression réduite, on obtient un résidu visqueux assez coloré; on peut en isoler, par des distillations répétées, deux fractions liquides, toutes deux chlorées, l'une $Eb_{13} = 155\text{-}165°$, l'autre $Eb_{13} = 190\text{-}225°$.

---

(1) *Comptes rendus*, 157, 1913, p. 1443.

Fraction $Eb_{13} = 155\text{-}165°$. — La rectification seule ne permet pas d'en isoler de composé défini, car elle contient au moins deux substances de points d'ébullition voisins dont l'une est chlorée; cette dernière, quand on traite le mélange par une solution alcoolique de C^6H^5ONa, se transforme en un éther phénylique de volatilité beaucoup moindre et l'on peut, alors, scinder le nouveau mélange en un liquide $Eb_{13} = 158\text{-}163°$ et en un produit solide fixe.

Le produit liquide est non chloré; par rectification et cristallisation, on en peut extraire un corps très bien cristallisé donnant $F = 28\text{-}29°$ et $Eb_{768} = 302°$ (corr.). C'est le ditolylméthane $\underset{1}{CH^2}\,(C^6\underset{4}{H^4} - CH^3)^2$ identique au produit que l'on peut reproduire en préparant d'abord la diméthyl.-4.4'-benzophénone par réaction du chlorure *p*.-toluique sur le toluène en présence de $AlCl^3$, puis réduisant la cétone obtenue au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore; le diméthyl.-4.4'.-diphénylméthane, ainsi obtenu, fond à 27-27°,3 et distille à 301°,5 (corr.) sous 773^{mm}.

Le produit solide cristallise de l'éther de pétrole en aiguilles fondant à 68-69°, c'est un diphénoxyméthyltoluène $CH^3C^6H^3(CH^2OC^6H^5)^2$ résultant de l'action de C^6H^5ONa sur un dichlorométhyltoluène qui existe dans le mélange primitif. Ce dichlorométhylé peut être préparé en condensant l'oxyde de méthyle chloré avec le *p*-chlorométhyltoluène en présence de $SnCl^4$; il fond à 43°,5; C^6H^5ONa le transforme en dérivé diphénoxylé fondant à 69°.

Fraction $Éb_{13} = 190\text{-}225°$. — Par rectifications successives on en isole une petite quantité d'un liquide chloré distillant à 198-200° sous 12^{mm}, dont la teneur en halogène correspond à celle d'un *chlorométhylditolylméthane* $C^7H^7 - CH^2 - C^7H^6 - CH^2Cl$; ce corps traité par $(CH^3)^2NH$ conduit à l'amine $C^7H^7 - CH^2 - C^7H^6 - CH^2 - N(CH^3)^2$ dont le chlorhydrate cristallise de l'alcool-éther.

En résumé, la condensation de l'oxyde de méthyle chloré avec le toluène en présence de $SnCl^4$ donne lieu, non seulement à la formation du dérivé monochlorométhylé, mais encore aux trois transformations suivantes :

1° $CH^3C^6H^4CH^2Cl + CH^3OCH^2Cl \rightarrow CH^3OH + CH^3C^6H^3(CH^2Cl)^2$;

2° $CH^3C^6H^4CH^2Cl + C^6H^5CH^3 \rightarrow CH^2[C^6H^4 - CH^3]^2 + HCl$;

3° $CH^2[C^6H^4 - CH^3]^2 + CH^3OCH^2Cl \rightarrow C^7H^7 - CH^2 - C^6H^3\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^2Cl\end{matrix}\right. + CH^3OH$.

La réaction, au départ des homologues du toluène semble devoir rentrer dans ce schéma.

Les exemples signalés dans ma précédente Note démontraient que, lors de la formation des dérivés monochlorométhylés des homologues du toluène, la fixation du groupement $-CH^2Cl$ s'effectue, chaque fois que la chose est possible, en para par rapport à une chaîne latérale; c'est la règle quand il s'agit d'un monoalcoylbenzène. L'éthylbenzène, le propylbenzène, l'isopropylbenzène, le pseudobutylbenzène, en effet, donnent naissance à des dérivés *p*-chlorométhylés faciles à transformer en alcools benzyliques

ou aldéhydes benzoïques correspondants. L'oxydation des aldéhydes a conduit à des acides reconnus tous comme acides benzoïques substitués en para.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur les arylamino-1-naphtoquinones-2-.* Note [1] de MM. R. **Lantz** et A. **Wahl**, transmise par M. A. Haller.

Nous avons décrit, il y a déjà quelque temps [2], les arylamino-1-oxy-2-naphtalènes qui s'obtiennent aisément par la réaction des α-halogéno-β-naphtols sur les amines aromatiques primaires. Ces nouveaux composés se dissolvent dans les alcalis caustiques aqueux, et ces solutions ne tardent pas à s'altérer au contact de l'air, en se colorant et en se recouvrant d'une pellicule d'un produit de transformation. Cette sensibilité vis-à-vis de l'oxygène, ainsi que l'intérêt pratique que pouvaient présenter les produits d'oxydation, nous a incités à entreprendre l'étude de l'action des oxydants, sur les arylamino-1-oxy-2-naphtalènes. Nos recherches ont d'abord porté sur le terme le plus simple, le phénylamino-1-oxy-2-naphtalène et nous avons reconnu qu'en agitant à l'air la solution acétonique de ce composé, rendue légèrement alcaline, elle se colore rapidement en vert émeraude et laisse alors déposer, par évaporation, de belles aiguilles d'un vert foncé. L'agitation au contact de l'air peut être remplacée par l'addition d'nn oxydant comme le persulfate d'ammoniaque, l'hypochlorite de soude, l'iode, le bioxyde de plomb, etc. Le procédé le plus pratique pour préparer ce produit d'oxydation est le suivant.

On dissout 94^{g} de phénylamino-1-oxy-2-naphtalène ($\frac{2}{5}$ de molécule) dans 80^{cm^3} soude caustique à 40° Bé en ajoutant 700 à 800^{cm^3} d'alcool, pour favoriser la dissolution. Celle-ci est alors versée dans 14^{l} d'eau glacée et dans cette solution, filtrée s'il y a lieu et fortement agitée, on laisse couler lentement 326^{cm^3} d'une solution d'hypochlorite de soude à 8 pour 100 de chlore actif diluée dans $7^{l},5$ d'eau, c'est-à-dire une quantité d'oxydant correspondant à 1^{at} d'oxygène. On maintient la température vers + 5° et l'on suit la disparition du chlore. La réaction terminée, le produit est essoré rapidement, lavé à l'eau glacée, pressé et immédiatement cristallisé dans l'acétone étendue. Le rendement en produit brut est pratiquement

---

(1) Séance du 20 avril 1925.

(2) *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 171.

quantitatif. On obtient ainsi de beaux cristaux vert foncé solubles dans l'éther, l'acétone, le sulfure de carbone, avec une coloration bleu vert intense qui, au bout de quelque temps, devient jaune sale par suite de la précipitation d'un produit de transformation jaune brun amorphe. Cette altération se produit même sur le composé pur et sec à la température ordinaire, elle est instantanée au voisinage du point de fusion (100°). L'analyse élémentaire a donné les chiffres suivants [1] qui conduisent à la formule $C^{16}H^{11}ON$ du dérivé quinonique qui résulte de l'élimination de 2 atomes d'hydrogène du composé primitif

$$C^{10}H^{6}(NH-C^{6}H^{5})(OH) + O = H^{2}O + C^{10}H^{6}(=N-C^{6}H^{5})(=O)$$

Il s'agit donc de la *phénylimino*-1-*naphtoquinone*-2 déjà décrite par H. Euler [2], qui l'obtient par un procédé très différent; il condense le nitrosobenzène avec le β-naphtol suivant le schéma :

$$C^{10}H^{7}(OH) + NO-C^{6}H^{5} = H^{2}O + C^{10}H^{6}(=N-C^{6}H^{5})(=O)$$

Nous avons pu vérifier, en effet, que les composés obtenus par ces deux voies sont bien identiques. D'autre part, la réduction de la phénylimino-1-naphtoquinone-2 par l'amalgame d'aluminium fixe sur elle 2 atomes d'hydrogène et régénère le dérivé phénylaminé.

A ce propos, nous signalerons une confusion vraiment inexplicable qui s'est glissée dans le travail d'Euler. Après avoir décrit, dans un premier Mémoire, la phényliminonaphtoquinone (1.2-naphtoquinone anile), il en prépare, dans le Mémoire suivant, le leuco-dérivé [3] qu'il appelle 1.2-*naphtohydroquinone anile*. Mais, dans cette préparation, il utilise l'α-naphtol, en place de β-naphtol, ce qui, à la rigueur, pourrait être considéré comme une erreur d'impression, si la formule de constitution ne s'y trouvait pas,

---

(1) Trouvé pour 100 : C = 82,25; H = 4,9; N = 6,09. Calculé : C = 82,84; H = 4,7; N = 6,0.

(2) H. Euler, *Berichte*, 39, 1906, p. 1040.

(3) Astrid et H. Euler, *Berichte*, 39, 1906, p. 1041.

elle aussi, inversée et dérivée de l'α-naphtol au lieu du β-naphtol. De telle sorte que le composé qu'il obtient est, en réalité, identique avec notre phénylamino-oxy-2-naphtalène, tandis qu'il lui attribue la constitution inverse d'une phénylamino-2-oxy-1-naphtalène :

OH

NH — C^6H^5

C'est avec cette constitution que ce produit se trouve catalogué dans la littérature ([1]), tandis que le véritable composé n'y figure pas.

La méthode d'Euler fournit des rendements qui n'atteignent pas 50 pour 100 et ne peut être appliquée qu'aux dérivés nitrosés susceptibles d'être préparés ou d'exister. Par contre, l'oxydation des arylamino-1-oxy-2-naphtalènes est une réaction qui donne des rendements souvent quantitatifs et paraît très générale. Nous l'avons constatée avec tous les représentants que nous avons préparés jusqu'ici. Mais la grande instabilité de ces dérivés quinoniques ne nous a permis que d'en isoler un petit nombre. Ainsi l'oxydation de l'orthométhoxyphénylamino-1-oxy-2-naphtalène fournit l'*ortho-méthoxyphénylimino-1-naphtoquinone-2*

$$C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup N \underset{(1)}{} C^6H^4(OCH^3) \\ \diagdown O \end{matrix}$$

qui cristallise, comme le précédent, en cristaux vert foncé, solubles dans les dissolvants organiques avec une coloration bleu vert. De même l'oxydation de la *p*-acétylamino-*p*-phénylamino-1-oxy-2-naphtalène conduit à la *p-acétylamino-phénylimino-1-naphtoquinone-3*

$$C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup N \underset{(1)}{} C^6H^4 \underset{(4)}{NH}(COCH^3) \\ \diagdown O \end{matrix}$$

qui présente des caractères analogues aux précédents.

Les autres dérivés arylaminés se comportent, vis-à-vis des oxydants, d'une manière identique, mais les dérivés quinoniques formés s'altèrent trop

---

([1]) Richter, *Lexikon der Kohlenstoffverbindungen*: Richter, *Traité de Chimie organique*, traduction française, 2, p. 723.

rapidement pour qu'on puisse les purifier et les soumettre à l'analyse. L'instabilité de ces composés semble liée à leur grande capacité réactionnelle.

GÉOLOGIE. — *L'âge relatif des silex et dolomies de la craie du Bassin de Paris.* Note de M. L. Cayeux, présentée par M. H. Douvillé.

Il arrive que les accidents dolomitiques, développés dans les craies turoniennes et sénoniennes du Bassin de Paris, renferment des silex. On peut alors fixer dans d'excellentes conditions l'ordre de succession des silex et dolomies en présence. Au fond, le problème se pose exactement comme celui des phtanites et dolomies du calcaire carbonifère [1].

Deux cas se présentent :

1. *Les silex, patine comprise, sont antérieurs à la dolomitisation.* — Les falaises crayeuses de Normandie montrent en différents points, et notamment dans la région d'Étretat, des lentilles de craie dolomitique et de dolomie typique passant latéralement à la craie normale. De part et d'autre, il y a des silex. Et les silex de la craie dolomitisée ne diffèrent en rien, au point de vue macroscopique, de ceux de la craie proprement dite. Dimensions, degré de fréquence, coloration, cassure, patine, tout est pareil, comme si la présence de la dolomie n'avait exercé aucune influence sur leur développement. Le fait est particulièrement net pour des dolomies du Turonien tout à fait supérieur.

Les silex de ces dolomies turoniennes, généralement riches en spicules d'Eponges, — on en peut compter jusqu'à une centaine par préparation —, renferment des débris de Bryozoaires, quelques plaques d'Oursins, et des Foraminifères en nombre très variable et souvent très restreint. Bien que les silex soient inclus en pleine dolomie, les Bryozoaires sont tout entiers calcaires, et les débris d'Oursins, plus ou moins silicifiés, ont conservé une trame calcaire. Tels de ces silex sont pétris de restes organiques originellement calcaires et maintenant silicifiés.

Il n'y a pas que les Bryozoaires et Echinodermes qui aient, en totalité ou en partie, échappé à la silicification. Une foule de silex contiennent, en effet, des témoins de la roche mère, non silicifiés, ici clairsemés, et là très

---

[1] L. Cayeux, *L'âge relatif des phtanites et dolomies du calcaire carbonifère du Nord de la France et de la Belgique* (*Comptes rendus*, 180, 1925, p. 843-846).

répandus, et, par exception, assez volumineux pour être visibles à l'œil nu. Or ces témoins sont invariablement calcaires et nullement dolomitiques.

A l'exemple de la masse principale du silex, la patine est complètement dépourvue d'éléments dolomitiques, et les débris de la roche mère qu'on y peut rencontrer en grand nombre se réclament exclusivement de la craie.

En fait, ces silex sont absolument identiques à ceux de la craie développée dans le prolongement des lentilles dolomitiques lorsqu'elles disparaissent.

Dans le cas où les silex sont subordonnés à une craie dolomitique, la dolomitisation partielle a laissé subsister un certain nombre d'organismes et notamment des Fissurines souvent percées par des rhomboèdres de dolomie. Lorsque la métamorphose a été complète, il ne reste rien, ni de la craie, ni de ses organismes.

De cette brève analyse quatre faits sont à retenir : A. La dolomie en question ne date pas de l'origine du dépôt et résulte de l'épigénie d'une craie. B. La dolomitisation de la craie est synonyme de l'anéantissement de tous les organismes, qu'ils soient siliceux ou calcaires. C. Dès l'instant que les organismes sont conservés dans les silex, c'est que la silicification est antérieure à la dolomitisation; autrement dit, le silex a pris naissance en milieu crayeux et non en milieu dolomitique. D. L'indépendance absolue des deux phénomènes, silicification et dolomitisation, implique l'existence d'un laps de temps indéterminé entre la genèse des silex et la formation de la dolomie.

2. *Les silex achèvent de se former au début de la dolomitisation.* — Tel est le cas pour les silex de la dolomie subordonnée à la craie à *Micraster cor anguinum* de la région de Beynes, en Seine-et-Oise. Abstraction faite de la patine, ces silex ne se distinguent pas du tout, au microscope, de ceux de la craie blanche non modifiée. Le degré de finesse de la roche est rigoureusement le même, et les organismes, ainsi que leur mode de fossilisation sont également les mêmes. De ces organismes il n'y a plus la moindre trace dans la dolomie qui renferme les rognons.

Dans l'espèce, le silex n'est plus à proprement parler un corps étranger dans la dolomie, car il s'y rattache intimement par une zone de transition, qui n'est autre que la patine. Du côté interne, cette zone a pour base un fond de silex typique, chargé de rares inclusions dolomitiques. Au voisinage et au contact de la craie dolomitisée, la patine est à la fois dolomitique et siliceuse, la silice et la dolomie prédominant tour à tour suivant les points, avec cette particularité que les organismes continuent à exister

dans les espaces silicifiés, alors qu'il n'en subsiste pas le moindre vestige dans les plages transformées en dolomie. Dès que la dolomie se développe à dose massive, toutes les structures organisées s'effacent, suivant la règle, et la roche se résout en un agrégat, soit de grains irréguliers moulés les uns sur les autres, soit de grains et rhomboèdres.

Bref, l'histoire des silex de la craie dolomitisée de Beynes est semblable à celle des silex de la dolomie des falaises crayeuses de Normandie, sous réserve que dans la zone de transition il y a lutte, pour ainsi dire, entre la silicification qui finit et la dolomitisation qui commence. En d'autres termes, les deux phénomènes, au lieu d'être nettement séparés dans le temps, comme ils le sont en Normandie, empiètent l'un sur l'autre.

Conclusion. — La comparaison des silex et phtanites des dolomies, tout en soulignant les plus grandes analogies dans l'histoire des deux types d'accidents siliceux, fait ressortir une différence très appréciable. Le chevauchement de la dolomitisation sur la silicification est un phénomène incomparablement plus fréquent dans les phtanites que dans les silex, et, par surcroît, il se produit à une échelle beaucoup plus grande. Mais pour les uns comme pour les autres, la silicification se fait aux dépens du carbonate de chaux.

MÉTÉOROLOGIE. — *La capacité pluviale du courant équatorial, facteur périodique du climat.* Note de M. **Louis Besson**, présentée par M. Bigourdan.

En analysant les observations faites depuis plus d'un demi-siècle à l'Observatoire de Montsouris, on est amené à une constatation dont la portée dépasse probablement de beaucoup les limites de la région parisienne.

L'examen des hauteurs de pluie avait déjà montré [1] qu'un changement s'était produit vers 1900 pour la pluviosité des sept mois de novembre à mai, qui étaient devenus en moyenne, depuis lors, plus pluvieux que précédemment, la différence atteignant 27 pour 100 de la moyenne générale des cinquante ans.

La source de nos pluies étant le courant aérien chaud et humide qui nous vient d'entre Sud et Ouest et qui est connu, depuis Dove, sous le nom de *courant équatorial*, il était naturel de supposer que la fréquence de ce

(1) Voir *Annales des Services techniques d'Hygiène de la Ville de Paris*, 5, 1923, p. 194.

courant pour les sept mois précités avait présenté une variation semblable à celle de la hauteur de pluie.

Or il n'en est pas ainsi : elle a varié d'une façon tout à fait irrégulière, tandis que de juin à octobre, saison où la hauteur de pluie n'avait pas accusé de changement de régime, la fréquence du courant équatorial s'est montrée notablement plus grande avant 1900 qu'après.

Cette incohérence disparaît si l'on prend le rapport de la hauteur de pluie au nombre d'observations trihoraires du courant équatorial [1]. On se trouve en présence d'un résultat inattendu.

Au cours des 50 ans, ce rapport a éprouvé, dans les deux saisons consi-

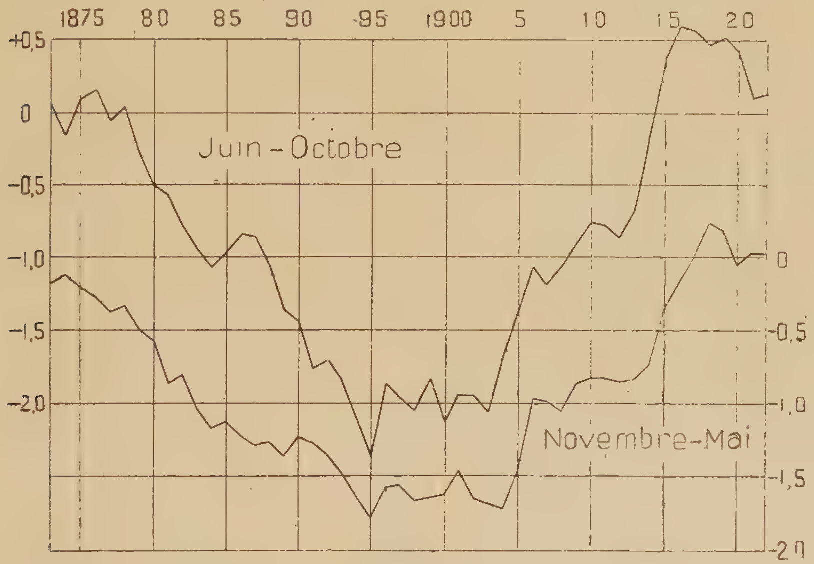


Fig. 1. — Rapport de la hauteur de pluie à la fréquence du courant équatorial à Montsouris. Sommes des écarts accumulés d'année en année.

dérées, des fluctuations remarquablement semblables, ainsi que le montrent les figures 1 et 2.

Dans la première, pour faire ressortir surtout l'allure générale de la variation, on a représenté la somme des écarts successivement accumulés [2].

---

[1] A Montsouris, on est conduit à classer sous ce nom les directions S, SSW, SW et la moitié des directions SSE et WSW.

[2] Soient r_1, r_2, r_3, ... les valeurs de rapport pour les années successives, m leur moyenne arithmétique et $e_1 = r_1 - m$, $e_2 = r_2 - m$, $e_3 = r_3 - m$, ... les écarts; la somme des écarts accumulés est successivement e_1, $e_1 + e_2$, $e_1 + e_2 + e_3$, ...

Cette somme s'abaisse si les écarts ont une tendance soutenue à être négatifs, et s'élève dans le cas contraire.

Lorsqu'on fait correspondre, comme dans la figure, chaque été à l'hiver qui a suivi immédiatement, le facteur de corrélation des deux lignes est maximum et atteint la valeur 0,96.

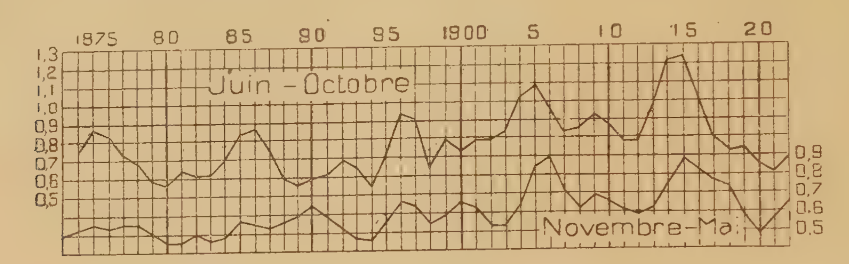


Fig. 2. — Rapport de la hauteur de pluie à la fréquence du courant équatorial à Montsouris. Valeurs arrondies.

D'une façon générale, le rapport considéré a varié, dans l'une et l'autre saison, comme la hauteur de pluie d'octobre à mars, ayant visiblement oscillé autour d'une valeur plus faible avant 1900 qu'après. De ce qui vient d'être dit sur la condition du maximum de corrélation il résulte en outre que les modifications du rapport commencent généralement en été avant de se faire sentir en hiver.

Dans la figure 2, on a représenté les valeurs mêmes du rapport, après les avoir arrondies par le procédé habituel, en doublant chacune d'elles, ajoutant la précédente et la suivante et divisant par 4. Comme dans la figure 1 le parallélisme des deux variations saisonnières est presque parfait. On y remarque de plus une périodicité de 10 ans qui se voit déjà très bien sur le graphique des valeurs brutes du rapport (non reproduit ici, faute de place).

La ligne relative à l'été présente en outre, entre les maxima principaux, des sinuosités secondaires, qui semblent révéler l'existence d'une autre période d'environ 5 années, assez apparente aussi en hiver.

Le nom de *capacité pluviale du courant équatorial* paraît assez bien convenir à ce rapport, dans lequel on rencontre pour la première fois un facteur climatique variant de la même manière d'une année à l'autre dans les deux saisons et montrant une périodicité qui ne laisse aucun doute.

PHYSIQUE VÉGÉTALE. — *Sur les déséquilibres de concentration amenés par la diffusion.* Note de M. E. **Demoussy**, présentée par M. J. Perrin.

Les cellules végétales présentent souvent, pour certains sels minéraux solubles, une concentration bien supérieure à celle du milieu extérieur; le suc cellulaire d'une racine est plus riche en nitrate ou en chlorure de potassium que les liquides du sol. Et j'ai observé autrefois que des racines déjà chargées d'un de ces sels peuvent cependant en prendre encore à des solutions plus pauvres. Ces faits apparaissent comme contraires aux principes de la diffusion, et n'ont pas encore reçu d'explication satisfaisante; J. Loeb envisageait la possibilité d'une combinaison lâche avec le protoplasma vivant, et récemment M. Lapicque faisait intervenir les mouvements protoplasmiques.

J'ai abordé une partie du problème en cherchant à reproduire de tels déséquilibres; j'ai pu le faire par des moyens purement physico-chimiques, conformes aux lois de la diffusion.

En soumettant à la diffusion (ou à la dialyse, comme l'a montré le premier M. P. Girard) contre de l'eau un mélange d'un acide peu ionisé et peu diffusible, acide formique, et d'un sel à anion mobile, Cl ou NO^3, celui-ci diffuse en excès par rapport au métal, d'autant plus que ce métal est moins mobile; au point de vue chimique il y a déplacement de HCl, qui émigre vers la partie supérieure du liquide, aux dépens de la solution initiale située en bas [1].

Effectuons la diffusion, non plus vers l'eau pure, mais vers une solution du même acide faible introduit dans le mélange, et de même concentration. Le déplacement de HCl se traduit alors par des variations de l'acidité; au début le même partout, le titre acide croît à la partie supérieure et diminue à la base; les différences sont de l'ordre de 6 pour 100.

Inversement prenons un mélange d'un acide très ionisé et très diffusible, et d'un sel à acide faible; surmontons-le d'une solution du même acide fort, de même titre. L'addition de formiate ou d'acétate de calcium à HCl, dont l'ionisation est très avancée, va réduire la concentration en ions H, puisque l'acide organique est peu dissocié. La couche liquide voisine, qui ne contient que HCl, est donc plus riche en ions H; ceux-ci émigreront alors pour rétablir l'équilibre, accompagnés d'ions Cl.

---

[1] E. Demoussy, *Comptes rendus*, **178**, 1924, p. 208.

Comme la diffusion de l'acide organique est beaucoup plus lente, le titre acide de la couche inférieure s'accroît aux dépens de la couche supérieure : il en est de même pour le chlore.

Le volume total du liquide, homogène en HCl, étant de 400^{cm^3}, l'acétate de calcium est contenu dans les 50^{cm^3} inférieurs. En suivant, par des titrages, les variations d'acidité, on trouve qu'après un certain temps les chiffres se stabilisent pendant quelques jours ; puis les différences s'atténuent, mais très lentement, l'homogénéité complète tendant à s'établir. Les nombres suivants se rapportent à l'époque du maximum de différence.

Composition initiale.		Composition après 10-12 jours.					
	$CaAc^2$ de la partie inférieure.	Acidité de 10^{cm^3} en mg HCl.			Chlore de 10^{cm^3} en mg HCl.		
Acidité homogène.		Bas.	Haut.	Rapport.	Bas.	Haut.	Rapport.
HCl 0,2 N ($10^{cm^3} = 73^{mg}$ HCl)...	0,2 N	87,6	63,5	1,4	90,5	62,8	1,4
HCl 0,1 N ($10^{cm^3} = 36^{mg}$,5 HCl).	0,2 N	56,2	26,3	2,1	53,6	26,3	2,0
» » .	0,5 N	50,4	18,6	2,7	54,0	20,4	2,6
» » .	N	52,6	17,8	3,0	56,9	18,6	3,0

Le déséquilibre peut donc atteindre des valeurs considérables, le rapport des concentrations s'élevant à 3 dans le dernier cas. Le chlore et l'acidité varient presque parallèlement.

La dialyse fournit des résultats analogues, mais beaucoup plus rapidement. Des sacs cylindriques en papier parchemin recevaient 50^{cm^3} de la solution mixte, ils étaient plongés dans 150^{cm^3} d'une solution aqueuse d'HCl de même titre. Le changement de concentration est maximum après 4 heures ; le liquide intérieur présente alors une acidité et une teneur en chlore bien supérieures à celles de l'extérieur.

Avec de l'acétate de calcium 0,2 N et une acidité, uniforme, de 36^{mg},5 HCl pour 100^{cm^3} (HCl 0,1 N), on trouve, après 4 heures, que cette acidité s'est élevée à 60^{mg} pour le liquide intérieur, et s'est abaissée à 29^{mg} à l'extérieur. Le chlore varie de la même façon, les nombres correspondants sont 56,3 et 2,90.

On a donc réalisé une cellule artificielle où vient s'accumuler une substance soluble au point d'y présenter une concentration double de celle du liquide extérieur ; c'est bien l'imitation de ce que l'on observe pour les cellules vivantes ; avec cette différence que chez celle-ci l'excès de concentration paraît correspondre à un état stable.

L'analogie se poursuit encore sur un autre point. Il est connu que les cellules vivantes tendent à s'assurer un excès osmotique sur la solution qui

les baigne; leur pression osmotique s'élève lorsque la pression intérieure augmente; c'est l'*anatonose* de Van Rysselberghe. De plus il existe une zone de concentration pour laquelle l'excès osmotique lui-même s'accroît, c'est-à-dire que la turgescence augmente. Certaines de mes expériences montrent aussi une osmose anormale.

La dialyse d'une solution décime en HCl et en acétate de calcium contre HCl décime conduit à un déséquilibre marqué de l'acidité; après 3 heures le liquide intérieur contient 37 pour 100 de HCl de plus que l'extérieur. D'autre part la détermination des abaissements cryoscopiques des solutions montre que non seulement la pression osmotique du liquide intérieur a augmenté, mais en outre que son excès osmotique s'est accru. Le tableau donne les valeurs de ces pressions en atmosphères.

	Extérieur HCl seul.	Intérieur HCl + 0,5 Ca Ac².	Excès osmotique I — E.
	atm	atm	atm
Au début..........	4,7	5,9	1,2
A la fin...........	4,3	6,7	2,4
Variation..........	—0,4	+0,8	+1,2

Le déséquilibre osmotique s'est accentué; la turgescence de la cellule, représentée par l'excès osmotique, a doublé.

Ici également, l'accroissement de concentration n'est pas nécessairement accompagné d'un accroissement de turgescence; celui-ci ne se manifeste plus lorsqu'on emploie un excès d'acétate qui joue alors le rôle de tampon.

Il est possible que des actions de cet ordre soient en jeu chez les végétaux, mais les conditions très spéciales de ces expériences ne permettent pas d'avancer qu'elles fournissent l'explication des changements de concentration et de pression observés dans la nature.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action combinée de l'acide chlorhydrique et du sodium métallique sur le rougissement d'un flavone extrait des feuilles rouges de* Prunus Pissardi. Note de M. **St. Jonesco**, présentée par M. M. Molliard.

On connaît bien l'explication donnée aux phénomènes de réduction, qui provoquent la transformation de divers chromogènes végétaux en un pigment rouge de nature anthocyanique. De l'hydrogène naissant, fourni par la décomposition de l'amalgame de sodium en présence de l'acide chlorhydrique, produit cette transformation. Rappelons, à cet égard, les

premiers essais de Hlasiwetz et Pfaundler exécutés sur la quercétine, ceux de R. Combes sur un pigment jaune de l'*Ampelopsis* et ceux d'Everest sur différents chromogènes de plantes. Ajoutons enfin les expériences de Willstätter et Mallison qui consistent dans la réduction de la quercétine en cyanidine.

Dans l'étude que nous avons entreprise sur les différents pigments anthocyaniques de feuilles rouges de *Prunus Pissardi* nous avons extrait, accessoirement, un pigment jaune, dont les plus essentielles propriétés le rattachent au groupe de corps jaunes qui appartiennent à la classe des flavones. Ce pigment, dont nous indiquerons plus bas les caractères les plus importants, jouit, en outre, de la propriété de se transformer en pigment rouge sous l'influence de l'amalgame de sodium mis en présence de l'acide chlorhydrique.

Le corps jaune, qui fait l'objet de cette Note, a été retiré des feuilles rouges d'automne de *Prunus Pissardi* par l'épuisement prolongé avec de l'éther sulfurique ([1]). Ce dissolvant enlève aux feuilles rouges plusieurs corps parmi lesquels un pigment jaune qui, après sa purification, se présente comme une poudre insipide, d'un jaune brillant.

Cette poudre est insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose immédiatement par refroidissement; elle est insoluble dans les acides dilués, presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Dans l'acide sulfurique concentré, elle se dissout en donnant une solution qui présente une forte fluorescence bleu verdâtre. Ce corps se dissout facilement dans les alcalis en prenant une coloration jaune foncé, enfin il est très soluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'éther sulfurique, plus difficilement soluble dans l'alcool amylique. De toutes ses propriétés, il résulte que la substance extraite des feuilles rouges de *Prunus Pissardi* est un corps flavonique se rapprochant de la quercétine et de ses dérivés.

Sur cette substance fraîchement préparée et dissoute dans l'alcool éthylique nous avons d'abord fait agir l'amalgame de sodium en présence de l'acide chlorhydrique. Le résultat de l'action de l'amalgame a été le rougissement de la solution alcoolique, qui renfermait le pigment. On pourrait croire d'abord que ce rougissement est dû à l'action de l'hydrogène naissant qui se dégage par la décomposition de l'amalgame sous l'influence de l'acide; mais si tel était le cas, le même phénomène devrait se produire

---

([1]) Les feuilles bien desséchées sont transformées en une poudre fine, qui est traitée par l'éther sulfurique. L'épuisement a duré presque une année.

lorsqu'on fait agir sur le pigment jaune l'hydrogène naissant seul, fourni par le zinc en présence des acides minéraux. Or tous les essais que nous avons effectués sur ce pigment, avec de l'hydrogène naissant produit par le zinc et l'acide chlorhydrique, nous ont donné des résultats négatifs.

Il est alors à supposer que ce n'est pas l'hydrogène qui transforme le chromogène flavonique en pigment rouge, mais un élément tout autre, qui se produit dans l'ensemble des réactions produites par la décomposition de l'amalgame. Une simple analyse de ces réactions nous fera voir la possibilité du rougissement. En effet, l'acide chlorhydrique sépare le mercure du sodium métallique qui devient libre; c'est ce dernier métal qui agit et transforme le flavone non pas en un pigment rouge, mais en un produit susceptible de se colorer en présence de l'acide chlorhydrique. Pour démontrer cette assertion, il suffit de faire agir le sodium métallique seul sur le pigment jaune en solution alcoolique. L'action du sodium est énergique mais il ne se produit aucune coloration rouge.

La solution, sous l'influence de ce métal, devient successivement jaune intense, jaune verdâtre pour finir par prendre une coloration jaune brun. Si l'on ajoute à cette solution de l'acide chlorhydrique fort, il se produit un précipité blanc cristallin et la liqueur prend de suite une belle couleur rouge.

Il résulte de ces expériences que ce n'est pas l'hydrogène naissant, et pas davantage le sodium métallique seul, qui produit la pigmentation rouge du chromogène; la coloration apparaît seulement en présence de l'acide. C'est, de même, le sodium qui modifie le pigment en solution alcoolique lorsqu'on y ajoute de l'amalgame et de l'acide. L'acide chlorhydrique décompose d'abord l'amalgame en mercure et en sodium métallique. Ce métal devenu libre agit sur le pigment de la même façon que dans l'expérience dont il a été question plus haut. Le milieu de cette réaction étant acide, la coloration rouge se produit en même temps que l'hydrogène naissant se dégage, mais cet hydrogène n'exerce aucune action sur le pigment, comme nous venons de le démontrer.

Par conséquent il ne s'agit pas d'une action réductrice de l'hydrogène naissant, car si ce gaz était l'agent réducteur du chromogène, le rougissement aurait lieu de même lorsque l'hydrogène est fourni par le zinc, sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Le sodium métallique, réducteur énergique, n'est pas non plus l'agent du rougissement ; cela résulte avec évidence, du fait qu'aucune coloration rouge n'apparaît quand il agit tout seul sur le chromogène. Le sodium métallique opère cependant une profonde modification du pigment qui devient susceptible de se colorer en présence de l'acide chlorhydrique.

PHYSIOLOGIE. — *Action anticoagulante des sels de zinc*. Note de MM. **Auguste Lumière** et **Henri Couturier**, présentée par M. Roux.

Au cours de certaines recherches biologiques, l'expérimentation est troublée par des coagulations qui se produisent dans les vaisseaux, principalement lorsque des interventions chirurgicales ont fait pénétrer dans la circulation des sucs tissulaires favorisant le phénomène.

Pour éviter cet inconvénient, nous avons d'abord tenté de recourir aux sels d'acides polybasiques (mucates, aconitates, sulfosalicylates, etc.) auxquels nous avons récemment trouvé des propriétés anticoagulantes analogues à celles du citrate de soude [1].

Le mucate de soude qui empêche *in vitro* la coagulation à la dose de 4 pour 1000 et les autres composés polybasiques qui agissent de la même manière, à la concentration de 10 pour 1000, produisent un effet inverse quand ils sont injectés dans le sang : ils raccourcissent le temps de coagulation *in vivo*.

Peut-être pourrait-on utiliser cette action paradoxale pour combattre les hémorragies, comme l'ont fait Rosenthal et Baer en Amérique et Renaud et Juge en France, lorsqu'ils ont employé, dans ce but, le citrate de soude.

L'incoagulabilité du sang *in vivo* ne pouvant être réalisée par les substances polybasiques, les injections de peptone ne nous ayant pas donné, d'autre part, des résultats constants, une observation fortuite nous a conduits à la solution que nous cherchions.

Ayant eu l'occasion d'examiner le cadavre d'un cobaye dont l'autopsie avait été pratiquée quelques heures auparavant, nous avons constaté, avec une certaine surprise, que le sang qui s'était répandu sur le plateau de zinc de la table d'opérations n'était pas encore coagulé, bien que l'animal n'ait été soumis à aucun traitement susceptible d'expliquer cette incoagulabilité. Nous avons aussitôt supposé que le contact du métal avec le sang pouvait en être la cause et nous avons constaté, en effet, qu'à la dose de $1/2000^e$, le sulfate de zinc empêche complètement la coagulation sanguine *in vitro*.

Cette propriété empêchante se manifeste aussi bien *in vivo*, contrairement à ce qui a lieu pour le citrate de soude et les corps similaires.

En injectant 5^{mg} de sulfate de zinc par kilogramme d'animal, dans la

---

[1] Auguste Lumière, *Sur quelques nouveaux corps anticoagulants de composition chimique définie* (*Comptes rendus*, **180**, 1925, p. 866).

circulation du cobaye, on ne détermine qu'une légère stupeur et la coagulation du sang est alors suffisamment retardée pour qu'on n'ait plus à redouter l'obstruction des capillaires ou des appareils enregistreurs par des caillots.

A la dose de 15^{mg} par kilogramme, l'injection intracardiaque de sel de zinc provoque une raideur des membres qui persiste pendant une minute environ, puis l'animal guérit. Quand on atteint la dose de 3^{cg} par kilogramme, un choc grave survient qui dure quelques minutes, mais le cobaye survit.

Une solution de sulfate de zinc à 1 pour 100 injectée lentement dans la saphène d'un chien de 14^{kg} commence à donner quelques accidents de choc quand on a administré 15^{cg} de produit; si l'on suspend alors l'injection pour la reprendre 5 minutes plus tard, on peut encore introduire 20^{cm^3} de solution dans le torrent circulatoire, soit en tout 35^{cg} de sel de zinc, avant que de nouveaux accidents surgissent. A cette dose, l'animal vomit abondamment et à plusieurs reprises, puis une débâcle intestinale se produit, suivie de selles diarrhéiques et de soif intense. Tous ces troubles cèdent rapidement.

L'effet maximum de l'injection n'étant pas immédiat, on attend une demi-heure avant de pratiquer une petite incision à l'extrémité de l'oreille pour recueillir un peu de sang, mais celui-ci coule abondamment et l'hémorragie persiste pendant plus de deux heures. Pour l'arrêter, on est sur le point de recourir à la galvanocautérisation, quand elle finit par céder à la compression.

Le sang recueilli ne subit qu'un léger commencement de coagulation 35 minutes après le prélèvement et, 15 heures plus tard, il est encore dans le même état semi-liquide.

Les sels de calcium ajoutés au sang rendu incoagulable par le sulfate de zinc ne lui restituent pas sa propriété de coaguler, à l'encontre de ce qui se passe avec l'oxalate, le citrate et les sels d'acides polybasiques. Ce fait semble montrer que le mécanisme de l'anticoagulation par les sels ziniques est différent de celui qui intervient dans l'action du citrate.

Grâce à l'injection de 2^{mg} de sulfate de zinc dans la circulation du cobaye, nous avons poursuivi une étude dans laquelle nous avions échoué faute de pouvoir éviter la coagulation *in vivo*; nous sommes parvenus notamment à maintenir la vie organovégétative, pendant plusieurs heures, avec respiration artificielle, en l'absence complète de tous les centres nerveux supérieurs (cerveau, cervelet et bulbe).

Cet artifice expérimental nous permettra sans doute de préciser le rôle

des centres dans le maintien de l'équilibre sympathique, dans les chocs anaphylactiques et anaphylactoïdes ainsi que dans nombre de phénomènes vitaux.

PHYSIOLOGIE. — *Variations comparatives de la glycémie artérielle (effective et protéidique) et de la teneur du foie en glycogène chez le Pigeon normal et chez le Pigeon soumis à un régime déséquilibré par manque de facteur hydro-soluble B.* Note de Mme **L. Randoin** et M. **E. Lelesz**, présentée par M. F. Henneguy.

Des recherches antérieures ont nettement montré que le facteur B joue un rôle primordial dans l'utilisation, par l'organisme, d'un des trois principes énergétiques, — *les glucides* —, c'est-à-dire de celui qui, quantitativement et qualitativement, est considéré comme le plus important [1].

Relativement aux variations du taux des divers glucides de l'économie (formes circulante et de réserve) provoquées par l'absence de facteur B dans le régime, les faits suivants ont été signalés : la teneur en sucre libre du sang augmenterait à la fin de la maladie (Funk, Ogata, Collazo); cette hyperglycémie serait précédée d'une hypoglycémie (Collazo) et elle serait toujours accompagnée de la disparition du glycogène hépatique. Mais ces recherches, sauf celles de Collazo, n'ont été faites qu'à la fin de la carence, et pour la plupart avec du *riz poli* (aliment fort mal équilibré) donné *à volonté* (d'où inanition partielle par suite d'une forte diminution de l'appétit). Magne et Simonnet, qui ont utilisé des régimes artificiels, affirment que le Pigeon carencé possède encore des réserves de glycogène.

Technique. — Nos recherches ont porté sur 90 Pigeons pesant tous environ 450g; elles ont été effectuées au moyen de trois lots d'animaux :

A. 27 Pigeons recevant une nourriture naturelle (mélange de graines).
B. 27 Pigeons recevant un régime artificiel complet.
C. 36 Pigeons recevant un régime artificiel, privé uniquement de facteur B.

Ce dernier régime étant très riche en *dextrine*, les crises se produisent assez rapidement : au bout de 20 jours en moyenne.

Au lieu de fournir aux Pigeons du lot B 1g,20 *de levure de bière sèche* (source de facteur B), en supplément, par animal et par jour, nous avons préféré préparer un second régime en *substituant* la levure à un poids égal de protides + glucides, de manière à ne pas avantager ces Pigeons témoins, et nous avons alors donné aux

---

[1] Mme L. Randoin et H. Simonnet, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 903; 178, 1924, p. 963; 179, 1924, p. 700 et 1219.

individus des lots B et C la même ration quotidienne, soit 20g, administrés *par gavage*. Par conséquent, même apport énergétique, jamais de sous-alimentation.

Régime dépourvu de facteur B : Caséine, 8,5; muscle, 7,5; graisse de beurre, 4; dextrine, 66; agar-agar, 8; papier filtre, 2; mélange de sels, 4.

Régime artificiel complet : Caséine, 6,5; muscle, 5,5; *levure de bière sèche*, 6; graisse de beurre, 4; dextrine. 64; agar-agar, 8; papier filtre, 2; mélange de sels, 4.

La durée de la maladie a été partagée en trois périodes :

Première période : poids normal, température normale, pas de symptômes nets.

Deuxième période : baisse de poids et de température, paralysies, etc.

Période prémortelle : crises convulsives violentes.

Le *poids* et la *température centrale* de tous les animaux ont été déterminés chaque jour. Au cours de chaque période, nous avons recherché :

1° le taux du *sucre libre* du sang, par la *méthode de Bierry et Portier;*
2° le taux du *sucre protéidique* du sang, par la *méthode de Bierry et L. Randoin ;*
3° le taux du *glycogène* du foie, par la *méthode de Bierry et Gruzewska ;*

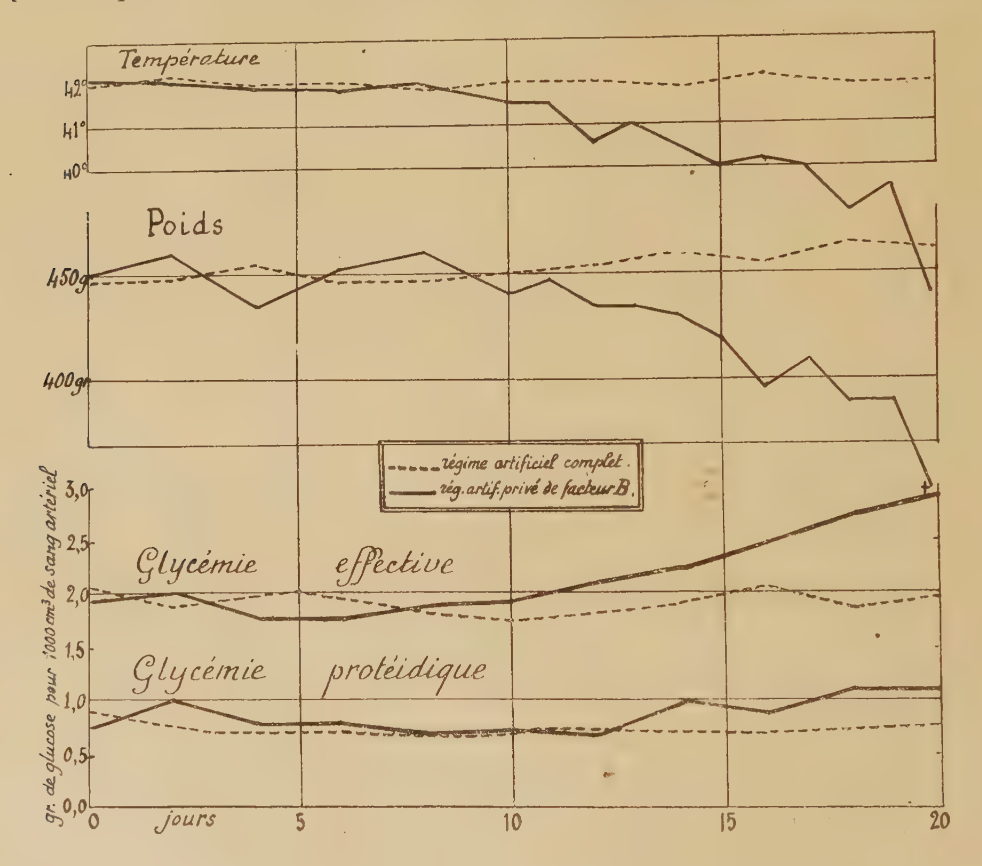
en utilisant, d'une part, le sang mélangé (pris directement à la carotide) de trois Pigeons; d'autre part, les foies entiers de ces mêmes Pigeons.

Voici nos résultats, exprimés en *grammes de glucose pour* 1000cm³ *de sang artériel* et en *grammes de glycogène pour* 100 *de foie frais :*

Régime artificiel privé de facteur B.			Régime artificiel complet.			Régime naturel (graines).		
Sucre libre.	Sucre protéidique.	Glycogène du foie.	Sucre libre.	Sucre protéidique.	Glycogène du foie.	Sucre libre.	Sucre protéidique.	Glycogène du foie.
Première période (1er au 12e jour env.).								
1,95	0,61	2,81	2,04	0,92	2,86	1,92	0,96	3,79
2,00	1,02	2,50	1,92	0,65	2,88	2,06	0,90	3,12
1,73	0,78	3,23						
1,72	0,79	2,92	2,00	"	"	1,86	"	"
1,82	0,64	0,56	1,87	0,63	3,27	1,85	0,86	2,90
1,89	0,64	2,75						
2,10	0,75	"	1,73	0,61	2,44	2,12	0,83	"
1,89	**0,75**		**1,91**	**0,70**		**1,96**	**0,89**	
Seconde période (chute de poids et de température, paralysies, etc.).								
2,22	0,69	1,38	1,90	0,71	5,04	2,00	0,72	3,97
2,55	1,01	2,46						
2,74	0,84	0,38	2,03	0,69	"	1,87	0,88	
2,50	**0,85**		**1,96**	**0,70**		**1,93**	**0,80**	
Période prémortelle (crises de polynévrite).								
2,74	1,10	3,32	1,81	0,68	4,70	1,97	0,81	3,95
2,82	1,08	3,56	1,96	0,79	"			
2,78	**1,09**		**1,88**	**0,73**		**1,97**	**0,81**	

Les chiffres gras indiquent les moyennes.

Conclusions. — Chez le *Pigeon normal*, le sang artériel renferme de $0^g,90$ à 2^g pour 1000 de sucre libre, de $0^g,70$ (*régime artificiel complet*) à $0^g,85$ (*régime naturel*) de sucre protéidique. *Lorsque l'animal ne reçoit pas de facteur B*, on obtient, pendant la première période, des chiffres voisins des précédents, puis le niveau du sucre libre monte progressivement pour atteindre son maximum ($2^g,80$) au moment des crises, tandis que le sucre protéidique ne semble augmenter que d'une manière relativement faible.



Quant au glycogène du foie, il ne disparaît pas au cours de l'avitaminose B lorsqu'on emploie de bons régimes artificiels et que les animaux sont alimentés *par gavage*.

Le déséquilibre alimentaire dû au manque de facteur B n'empêcherait ni la mise en réserve du glycogène, ni la mise en liberté du sucre dans le sang, mais il aurait comme conséquence de priver l'organisme d'une substance directement ou indirectement indispensable à la combustion du sucre.

BIOLOGIE. — *Sur le rôle de la glande purpurigène des Murex et des Pourpres.* Note de M. **P.-H. Fischer**, présentée par M. E.-L. Bouvier.

La glande qui produit la pourpre chez les *Murex* et les *Purpura* a été, comme son produit de sécrétion, l'objet de travaux nombreux. Mais les hypothèses faites sur son rôle ne semblent guère satisfaisantes.

Certains auteurs ont parlé d'excrétion. Pour Letellier [1] la sécrétion a un but ornemental : la coloration en rouge du péristome de la coquille; et elle doit aussi, par son odeur spéciale, favoriser le rassemblement des *Purpura* à l'époque de la reproduction. Enfin, en 1909, Raphaël Dubois [2] annonça qu'il avait découvert la fonction réelle de cette glande. Une substance toxique venant d'y être signalée, il injecta à des Grenouilles et à des Poissons un extrait de glande purpurigène de *Murex* et en constata l'action venimeuse. Se rappelant les mœurs carnassières des *Murex* perceurs, il pensa que le rôle de la glande purpurigène était d'intoxiquer les proies vivantes et la question sembla tranchée dans ce sens.

Or j'ai longuement observé les mœurs de ces prédateurs et je suis en mesure d'affirmer que seule la trompe du carnassier est en cause dans les phénomènes de perforation et d'ingestion de matière alimentaire. Jamais je n'ai vu un *Purpura* ou un *Ocinebra* « introduisant par la perforation le poison paralysant et profitant ensuite de l'inertie de sa victime pour la dévorer à son aise « (*loc. cit.*, p. 521). L'orifice de la glande de la pourpre est d'ailleurs très éloigné de l'orifice buccal, surtout lorsque la trompe s'est allongée, comme c'est le cas, dans l'accomplissement des perforations et de l'ingestion des parties molles de la proie. J'ajoute que la substance purpurigène dégage au cours de ses transformations un certain nombre de corps odorants et notamment du sulfure d'allyle dont l'odeur est caractéristique. Or quand on surprend des *Purpura* perçant ou dévorant leur proie on ne peut percevoir trace de cette odeur.

Sans nier que la sécrétion soit toxique pour certains Vertébrés, je rejette donc l'interprétation qui attribue à cette glande le rôle d'une glande venimeuse dans la nature.

En examinant à Roscoff les capsules pondues par *Purpura lapillus* L., *Ocinebra erinaceus* L., et lors de mes séjours aux laboratoires de

---

(1) *Arch. Zool. exp.*, 2e série, 8, 1890, p. 406.

(2) *Arch. Zool. exp.*, 5e série, 2, 1909, p. 520.

Banuyls et Endoume celles des *Murex* de la Méditerranée, j'ai constaté que le contenu en était fréquemment de couleur violette. Quelques auteurs l'avaient d'ailleurs remarqué chez *Purpura lapillus*, notamment Réaumur ([1]) et plus récemment Letellier ([2]), puis Pelseneer ([3]). Parfois aussi, chez *Ocinebra erinaceus*, le contenu est bleu; mais si l'on observe quelques heures les capsules à contenu bleu, on les voit par transparence changer de couleur et passer au bleu violacé, puis au violet.

Or on sait que la substance purpurigène, primitivement incolore, passe successivement, lorsque le virage est assez lent, par les couleurs jaune, verte et bleue avant d'arriver au violet. Soupçonnant que toutes les capsules incolores devaient contenir, elles aussi, de la substance purpurigène, j'en ai déposé le contenu sur des lames, à l'air et à la lumière, et j'ai constaté un virage intense au violet. Lorsque le virage est plus lent, la couleur violette n'apparaît pas directement, mais après un passage par d'autres couleurs, notamment par le vert.

Les capsules ouvertes ne tardent pas à émettre l'odeur du sulfure d'allyle. L'identité de la substance purpurigène des capsules avec celle de la glande me paraît donc établie.

Le virage ne se produit pas seulement dans les pontes où les embryons sont déjà développés, et susceptibles de sécréter avec leurs glandes cette substance purpurigène : il a lieu tout aussi bien lorsque les œufs sont insegmentés que lorsque les embryons sont prêts à éclore. Il ne peut donc s'agir que d'une substance mêlée dès l'origine à la ponte. D'où vient cette substance ?

On sait que les *Purpura*, par exemple, pondent un grand nombre d'œufs qui, sortis en une masse de l'orifice génital, passent, ainsi que l'a montré Pelseneer, dans la glande pédieuse ventrale où se forme leur capsule commune. J'ai constaté que les œufs qui sont encore dans l'oviducte ne sont nullement sujets à virer au violet. Par conséquent les sécrétions de la glande purpurigène sont mélangées à la ponte lorsque celle-ci quitte l'oviducte.

L'orifice de ponte et l'orifice de la glande sont d'ailleurs si voisins que ce mélange ne peut étonner. Mais il ne se produit pas à l'état accidentel. La teinte violette d'une ponte est aussi vigoureuse que celle d'une glande de la

---

([1]) *Mém. Acad. Sc.*, 1711, p. 168.

([2]) Letellier (*loc. cit.*, p. 366) trouve que le phénomène est rare et pense qu'il s'agit d'un mélange accidentel de substance de la glande purpurigène avec la ponte.

([3]) *Mém. Acad. Roy. de Belgique*, 2e série, 3, 1911, p. 37.

pourpre isolée et exposée à l'air jusqu'à virer au violet, et la constance des virages est trop absolue pour qu'on ne considère pas ce processus comme normal. D'ailleurs, Letellier avait remarqué que la teinte jaunâtre de la glande était plus foncée au moment de la ponte, et la sécrétion plus abondante (*loc cit.*, p. 368 et 406); on trouve d'autre part dans le travail de Dubois ce passage : « On a émis l'opinion que les produits infects qui se produisent au moment de la formation du chromogène de la purpurase sont utiles à la reproduction. Les glandes à pourpre sont plus actives au printemps qu'en été » (*loc. cit.*, p. 512).

Il est singulier que ces remarques n'aient pas amené les auteurs à constater ce que j'expose ici : la sécrétion de la glande à pourpre est abondamment mélangée à la masse de la ponte; *les œufs se segmentent et les embryons se développent dans un milieu riche en substance purpurigène.* Qu'un accident ou une expérience viennent à mettre l'intérieur d'une capsule à l'influence de l'air et de la lumière, une réduction se produira, avec virage au violet. Cet accident, assez fréquent dans la nature, cause d'ailleurs la mort des embryons; mais, dans les cas normaux, la substance purpurigène ne les empêche pas de vivre et d'éclore : elle fait partie intégrante de leur milieu. Quel est le rôle de cette sécrétion normalement annexée à la ponte? Je ne pourrai l'envisager qu'après de nouvelles recherches.

La glande à pourpre existe aussi bien chez les mâles que chez les femelles, de même d'ailleurs que la glande pédieuse ventrale qui sert, chez la femelle, à l'achèvement de la capsule de ponte. Peut-être ces organes ont-ils dans l'un et l'autre sexe, d'autres fonctions, mais il m'a semblé intéressant de montrer le rôle génital que joue la glande purpurigène chez les femelles, car il est jusqu'ici le seul que l'on puisse reconnaître à cette glande.

BIOLOGIE. — *Monstres doubles et Intersexués chez les Phasmides.*

Note de M. **P. Cappe de Baillon**, présentée par M. E.-L. Bouvier.

I. Il n'est pas rare de rencontrer, dans l'ovaire sénile des Phasmes se reproduisant par parthénogenèse (*Carausius morosus* Br., *Baculum artemis* Westw.), des chambres ovulaires contenant deux, quatre, six et jusqu'à dix oocytes.

Tout porte à croire qu'il s'agit là d'un accident banal, susceptible de se produire toutes les fois que des conditions défavorables viennent entraver l'activité normale de l'ovaire. Ces conditions se trouvent réalisées d'une

façon naturelle dans la ponte parthénogénétique ([1]), au début de l'activité ovarienne et durant les dernières semaines de la vie; mais elles sont aussi réalisables expérimentalement.

Dans certains cas exceptionnels, la fusion des oocytes appelés à constituer l'œuf composé se fait de très bonne heure; en temps ordinaire, elle ne s'opère qu'après la différenciation de l'épithélium choriogène et l'organisation définitive de la chambre ovulaire.

Un bon nombre d'œufs composés ont une évolution régulière, quoique plus lente que celle des œufs simples. Ils donnent naissance à des individus normaux ou à des monstres doubles. Extérieurement, la plupart des œufs composés répondent à des types définis, mais les caractères de la larve sont indépendants de la forme de l'œuf; un même type d'œuf peut fournir — sans parler des larves normales — toute une série de monstres composés autositaires. La forme parasitaire n'a pas été rencontrée jusqu'ici; elle sera sans doute révélée par l'étude histologique.

II. Les pontes séniles donnent également naissance à des mâles et à des intersexués. Existe-t-il un lien entre la genèse des monstres doubles et celle des intersexués ?

En renouvelant sur le *Carausius morosus* les expériences effectuées par de La Vaulx ([2]) sur le *Daphnia magna*, Rostand ([3]) est arrivé au même résultat : il a obtenu des intersexués en nombre relativement considérable. Or de La Vaulx ([4]) a signalé l'apparition de formes monstrueuses au milieu des intersexués de *Daphnia magna ;* il est assez probable que le même fait s'est présenté chez le *Carausius morosus*, d'autant que Rostand accuse une mortalité trés grande chez les jeunes larves formant la génération des femelles intoxiquées. L'intersexué et le monstre double auraient-ils la même origine ? Il ne le semble pas d'après les faits. Les monstres doubles étudiés jusqu'à ce jour ont les caractères primaires et secondaires du sexe femelle. Aucun œuf composé, à caractères extérieurs

---

([1]) R. de Sinety, *Recherches sur la biologie et l'anatomie des Phasmes* (*La Cellule*, 19, 1901, p. 131).

([2]) R. de La Vaulx, *Sur l'apparition d'intersexués dans une lignée de* Daphnia magna (*Crustacé cladocère*) *et sur le déterminisme probable du phénomène* (*Comptes rendus*, 174, 1922, p. 1740).

([3]) J. Rostand, *Sur l'intersexualité chez les Phasmes* (*C. R. Soc. Biol.*, 91, 1924, p. 448).

([4]) R. de La Vaulx, *Sur l'hérédité des anomalies intersexuelles provoquées expérimentalement* (*Bull. Soc. Zool. de France*, 47, 1922, p. 300).

nettement définis, n'a encore donné naissance à un mâle ou à un intersexué. Ces observations, toutefois, n'ont qu'une valeur négative : de grandes différences séparent l'intersexué du monstre double et, d'autre part, la complexité de l'œuf n'est pas toujours apparente à l'extérieur; des monstres doubles parfaitement caractérisés sont sortis d'œufs à aspect absolument normal.

BIOLOGIE. — *Essaimages de* Scalibregma inflatum *Rathke, observés pendant des pêches à la lumière.* Note de MM. **L. Fage** et **R. Legendre**, présentée par M. Ch. Gravier.

Depuis 1922, nous avons effectué à Concarneau des pêches à la lumière, à chaque quartier de la Lune, aussi souvent que l'état de la mer l'a permis [1]. Parmi les vers ainsi observés et recueillis, l'un des plus intéressants est un Polychète limnivore, *Scalibregma inflatum*, trouvé la première fois le 15 octobre 1923, très abondant (193 et 103 exemplaires) les 31 octobre et 22 novembre suivants, rare le 30 novembre, assez fréquent le 29 décembre; on n'en vit plus ensuite. A ces captures, il faut ajouter un individu jeune de 5^{mm}, pris au filet pélagique la nuit, vers 22^{h}, sans lumière, le 13 juillet 1923.

C'est la première fois qu'on rencontre *S. inflatum* nageant en surface en un point aussi méridional de notre hémisphère, l'espèce étant considérée comme nordique et signalée surtout au Groenland et dans la mer de Kara. Le *Challenger* en a recueilli dans les mers du Sud, entre le Cap de Bonne Espérance et l'île Marion et au nord-est de la Nouvelle-Zélande. Plus près de nous, Ashworth a capturé huit jeunes (1909) et Southern, six (1914) dans la mer d'Irlande; Allen en a pris deux à Plymouth (1915) et Fauvel, un à Cherbourg. Les centaines d'individus de Concarneau étendent l'aire géographique de cette espèce jusqu'à la côte sud de Bretagne où elle abonde, à certaines époques de l'année tout au moins.

S. inflatum vit habituellement sur le fond, dans le sable vaseux; on l'a trouvé dans des vasières accessibles à mer basse (Danielssen), dans des

(1) L. Fage et R. Legendre, *La pêche à la lumière, moyen d'étude de la faune littorale* (*Comptes rendus*, 175, 1922, p. 1235); *Rythmes lunaires de quelques Néréidiens* (*Ibid.*, 177, 1923, p. 282); *Les danses nuptiales de quelques Néréidiens* (*Ibid.*, p. 1150).

herbiers de zostères (Southern); plus souvent on le prend à la drague par 2 à 3 brasses; enfin, le *Porcupine* l'a ramené d'un fond de 257 brasses et le *Challenger* de 700. Cependant, on a parfois pris quelques jeunes entre deux eaux (Ashworth, Southern, nous mêmes); Danielssen a vu, en aquarium, des adultes pourvus de produits sexuels nager activement à la manière des sangsues. Seul, Ditlevsen, au Groenland (1911), avait assisté à un essaimage sous la glace, en masse comparable à ceux révélés par nos pêches.

Les individus adultes de Concarneau diffèrent par plusieurs caractères du type décrit par Ashworth : leur taille semble plus petite, 18 à 20^{mm} pour les animaux conservés dans l'alcool au lieu de 35 (Ashworth), 38 (Michaelsen) et même 85^{mm} (Ditlevsen); ils n'ont que 43 sétigères au lieu de 60; ils ont tous ainsi que deux des exemplaires de Plymouth (Allen) et celui de Cherbourg (Fauvel), deux gros yeux parfaitement développés, tandis que ceux des régions septentrionales sont aveugles; tous ont cinq cirres anaux, très grêles et au moins aussi longs que l'ensemble du pygidium et des cinq derniers segments, tandis que le *Scalibregma inflatum* typique est dit n'avoir que quatre cirres épais et courts. Par ces caractères, les individus de la côte sud de Bretagne et ceux de Plymouth constituent donc une variété spéciale à la limite méridionale de l'habitat de l'espèce.

Ces *Scalibregma*, tous sexuellement mûrs, bourrés de produits génitaux ou déchirés et vidés, ont été rencontrés dans toutes les pêches effectuées du 15 octobre au 29 décembre 1923, mais celles-ci ne furent pas assez régulières pour déceler dans la formation de ces essaims pélagiques un rythme quelconque, lunaire ou autre. Ditlevsen avait observé, sur les individus essaimant au Groenland, des soies plus longues et plus nombreuses qu'il considérait comme un début d'épitoquie; les individus pélagiques de Concarneau ont surtout des parapodes très fournis et des soies plus longues : 80 à 100 soies simples de $1^{mm},4$ à $1^{mm},5$ pour 20 à 24 soies fourchues, au lieu de 50 à 60 seulement.

Les néphridies sont trop peu développées pour servir à l'expulsion des produits génitaux et l'on observe sur tous les individus totalement ou partiellement vidés de larges déchirures de la peau siégeant du 25e au 39e sétigère. Il y a dans cette région un éclatement de la paroi du corps entraînant parfois la perte totale des derniers anneaux.

Autour de la lanterne, les vers se rassemblent et se contorsionnent, se roulant en boule et se déroulant, se pelotonnant, sans se déplacer rapidement, ce qui rend aisée leur capture. On constate donc au cours des essai-

mages une phase de vive excitation, précédant la rupture des parois du corps et l'émission des produits sexuels, phénomènes comparables aux danses nuptiales des Néréidiens.

Nos captures de l'automne 1923 nous ont ainsi révélé l'abondance dans la baie de Concarneau d'une espèce nordique dont on n'avait pris jusqu'ici sur nos côtes qu'un seul exemplaire; quelques caractères spéciaux en font peut-être une variété méridionale particulière. Cette espèce sédentaire présente certains caractères d'épitoquie au moment de sa reproduction, puis elle devient pélagique et, au cours de l'essaimage, elle émet ses produits génitaux en pleine eau, par déchirure du corps, après une nage active et mouvementée.

A $15^h 20^m$ l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 heures.

A. Lx.

ERRATA.

—

(Séance du 9 mars 1925.)

Note de M. *Stefan Triandafil*, Influence de l'acidité sur la polarisation galvanique du nickel :

Page 738, ligne 10, après *régime permanent d'électrolyse*, ajouter ([1]); ligne 13, après travail antérieur, ajouter (*loc. cit.*).

(Séance du 30 mars 1925.)

Note de M. *Jean Delphy*, Sur la fixation et la contractilité de quelques Infusoires hétérotriches :

Page 1058, ligne 1 (titre), *au lieu de* contractibilité, *lire* contractilité

Page 1059, ligne 1 en remontant, *au lieu de* ciliés : *en outre*, *lire* ciliés! *En outre*.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans les séances de mars 1925 (*suite et fin*).

Observations faites au cercle méridien en 1920 *et* 1921, par MM. Verschaffel, Exposito, Dornaletche, Candau, Dirasse, Béhere, publiés par M. l'abbé Verschaffel. Hendaye, imprimerie de l'Observatoire d'Abbadia, 1924; 1 vol. 33cm.

Chimie minérale I, II, III, par H. Copaux et H. Perpérot. Paris, Armand Colin, 1925; 3 vol. 17cm, 5. (Présenté par M. A. Haller.)

Manuel théorique et pratique d'analyse volumétrique, par Louis Duparc et M. Basadonna. Paris, Payot, 1925; 1 vol. 25cm, 5.

Essai de synthèse de la géologie du Sahara sud constantinois et du Sahara central, par Conrad Kilian. (Extrait du compte rendu du XIIIe Congrès géologique international 1922). Liége, Vaillant-Carmanne, 1925; 1 fasc. 27cm.

Recherches sur la physique terrestre; *théorie du mouvement des avions*, par Leopoldo Nery Vollu. Rio de Janeiro, Besnard frères, 1924; 1 fasc. 22cm, 5.

Recherches sur la physique céleste; *théorie des pulsations perpétuelles des masses sidérales*, par Leopoldo Nery Vollu. Rio de Janeiro, Besnard frères, 1925; 1 vol. 23cm.

La prévision du temps en agriculture, par Joseph Sanson. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1925; 1 vol. 19cm. (Présenté par M. G. Bigourdan.)

Le principe de symétrie et ses applications, par F.-M. Jaeger. Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1925; 1 vol. 24cm, 5. (Présenté par M. Ch. Moureu.)

La mécanique nouvelle démontrée par les principes classiques; *interprétation et transformation des équations de Lorentz et d'Einstein*, par Paul Dupont. Paris, J. Hermann, 1925; 1 vol. 25cm, 5. (Présenté par M. L. Lecornu.)

Premier conseil de chimie tenu à Bruxelles, du 21 *au* 27 *avril* 1922, *sous les auspices de l'Institut international de chimie Solvay*; *rapports et discussions*, publiés par la Commission administrative de l'Institut, et MM. les Secrétaires du Conseil *sur cinq questions d'actualité*. Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1925; 1 vol. 25cm.

Histoire de la Nation française, par Gabriel Hanotaux. Tome XIV : *Histoire des Sciences en France*; 1er volume : *Introduction générale*, par Émile Picard; *Mathématiques, mécanique, astronomie, physique et chimie*, par Henri Andoyer, Pierre Humbert, Charles Fabry, Albert Colson.

Tome XV : *Histoire des sciences en France*; 2e volume : *Histoire des sciences biologiques*, par Maurice Caullery; *Histoire de la philosophie*, par René Lote. Paris, Société de l'Histoire nationale: Plon-Nourrit et Cie, 1924, 2 vol. 29cm, 5. (Présentés par M. Émile Picard.)